

明 細 書

複合成形体及びその製造方法、並びに接合用樹脂 技術分野

[0001] 本発明は、接着剤を用いることなく、熱可塑性ポリウレタンで構成された樹脂部材に対して一体に接合させるために有用な接合用樹脂(又は接合用樹脂組成物)、この樹脂で構成された樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン樹脂部材とが一体に接合した複合成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 意匠性や装飾性、或いは良好な感触(例えば、ソフトな感触)を向上させたり、より高い機能性を付与するため、硬度の異なる樹脂を組み合わせた複合体(複合成形体)、例えば、樹脂成形体の少なくとも一部を熱可塑性エラストマーで被覆した複合成形体などが提案されている。このような複合成形体は、通常、接着剤を介して、複数の成形部材を接着させることにより製造されている。例えば、特開平8-267585号公報(特許文献1)には、ポリアミド樹脂などで形成された複数の樹脂成形品が、ウレタンポリマーやウレタン系接着剤などの表面処理剤を介して溶着された溶着樹脂成形品が開示されている。しかし、このような接着剤を使用する方法は、工程が長く不経済であるばかりでなく、有機溶剤等による環境汚染も問題となる。また、接着面積が小さかったり、細かなパターンが必要な場合には、接着剤の塗布工程が極めて煩雑になるうえ、接着強度やその安定性が不充分となり、工業化が困難である。

[0003] 一方、製造工程の合理化や環境対策の観点から、複数の成形部材を直接熱融着する方法も採用されている。熱融着による複合成形体は、通常、二色成形やインサート射出成形などの成形法により製造される場合が多い。しかし、熱融着が可能な異種材料の組み合わせは大きく制限されており、多くの場合同種材料間の組合せに限られている。また、十分な接合強度を得るための成形条件の設定も容易でない。そこで、熱融着と併せて、成形部材の接合部分に凹凸部分を設けて機械的に接合する方法や、コロナ放電処理など部材表面を化学的に活性化させる方法が採られたり、接合(融着)部分にプライマーなどを塗布する方法などを組み合わせ、融着部を補強

している。しかし、このような方法では、複合成形体の屈曲性が低下し、例えば、プライマー層が硬くなつて屈曲により容易に割れを生じたりする。また、製造工程では、成形部材の構造を複雑化する必要が生じたり、製造工程数が増加するなど、品質的にも経済的にも不利な点が多い。

- [0004] これらの問題を解決するため、複合成形体を構成する樹脂部材の材料として、熱可塑性ポリウレタンの使用が検討されてきた。熱可塑性ポリウレタンは、それ自体、比較的接着性に優れ、例えば、靴用途においては、靴底として、ポリアミド樹脂と熱可塑性ポリウレタンとからなる複合プラスチック成形体が実用化されている。例えば、特開平9-248201号公報(特許文献2)では、ガラス繊維で強化されたポリアミド樹脂からなる靴底部材をインサートし、ポリウレタン樹脂で側壁を成形したサイクリングシューズの芯体が提案されている。しかし、機械的に過酷な条件に曝される本用途においては、ポリアミド樹脂製の靴底部材に貫通孔を設けて、ポリウレタン樹脂製側壁部材と機械的に連結することが必要であることが実施例に記載されている。また、特開平7-308205公報(特許文献3)には、ポリウレタン樹脂より成る本底の少なくとも一部を、繊維強化ポリアミド樹脂シートで置換することにより補強した靴底が提案されている。この文献には、靴底の激しい屈曲に耐える接合性を得る為に、ポリアミド樹脂はポリオレフィン樹脂(アイオノマー)との混合物とすることが開示されている。これらの文献から明らかなように、優れた機械特性や屈曲疲労特性が求められる靴底のような用途にあっては、それ自体接合性に優れる熱可塑性ポリウレタン樹脂と、機械的強度に勝るポリアミド樹脂とを組み合わせることが注目されている。一般に熱可塑性ポリウレタン系樹脂はそれ自体ポリアミド系樹脂に対して、ある程度の接合性を有しているので、接合における材料の温度に関する条件などが十分に整えば、実用に耐える接合強度が得られる。しかし、接合面に高い耐屈曲疲労特性が求められたり、接合された部材の使用環境が極めて苛酷な場合には、もう一段高い接合強度が求められる。すなわち、熱融着において得られる両者の接着力は不充分であり、更なる工夫、改良が必要である。
- [0005] これらの靴底分野のなかでも、サッカー、野球、或いはバスケットボールなどのスポーツシューズ分野においては、靴底としてのより高い柔軟性と材料間のより強固な接

合性を得ることを目的として、ポリウレタン樹脂と、高い柔軟性と韌性とを共に具備し、しかも接着性にも優れるポリアミド系エラストマー（すなわち、ポリアミド系樹脂をポリエーテル成分の導入により柔軟化したエラストマー）とを組み合わせた複合成形体が広く利用されている。

- [0006] 例えば、特表平8-505333号公報（特許文献4）では、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルやポリウレタンなどの熱可塑性樹脂の成形体を型内に収納した状態で、発泡剤を含有したポリアミドエラストマーを射出成形し、熱可塑性樹脂成形体（未軽量化プラスチック）とエラストマー（軽量化熱可塑性エラストマー）とを接着させることにより、軽量化された靴底が得られることが開示されている。特開平7-125155号公報（特許文献5）には、ポリプロピレンとポリアミドとのブレンド物で形成された硬質プラスチック成形部材を、熱融着により、熱可塑性ポリウレタンと可塑剤とを含む軟質プラスチックで被覆した複合成形品が開示されている。しかし、このような複合成形体（例えば、ポリウレタン樹脂を用いた複合成形体）においても、2種類の材料間の接着強度（例えば、相手材としてのポリアミドエラストマーとの接着強度）は未だ十分では無く、成形条件や使用材料の条件（例えば、製造ロット等）、さらには製品（複合成形体）の使用環境の影響を大きく受け、接着強度や複合成形体としての寿命（特に接着部位の寿命）が不安定である。
- [0007] ポリウレタン樹脂とポリアミド系エラストマーとの組合せは、市場の実用例においても、また、前記特許文献4の事例においても、ポリウレタン樹脂としてはポリエーテル系ポリウレタン樹脂が使用されており、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂とポリアミド系エラストマーとの複合体は事実上使用されていない。しかし、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂は、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂に比べて、高い機械特性及び経済性を有している。従って、スポーツシューズの業界に限らず、ポリウレタン系樹脂とポリアミド系樹脂との複合体を利用する分野にあっては、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂とポリエーテル系ポリウレタン樹脂とを区別することなく利用できる複合化技術の開発が、技術的にも商業的にも大きな課題である。
- [0008] さらに、特開2002-273826号公報（特許文献6）には、ラジカル発生剤で加硫した加硫ゴム部材と、軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子

又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材との組み合わせで構成されている複合体が開示されている。しかし、この方法では、両部材を接合するために架橋剤が必要であるため、一定時間(通常、7分間以上)、加熱(通常、160°C以上)して強制的に接触しなければならない。従って、この方法は、最終複合体の形状によっては、耐熱性の低い材料、特にISO175で規定される0.45MPa荷重下での荷重たわみ温度が100°C以下である材料には事実上使用できない。また、耐熱性の比較的高い材料を用いる場合でも、高温、高圧、長時間の条件を経るために、膨張収縮などの物理現象は避けられず、高い寸法精度の複合成形物を得るのは困難である。

特許文献1:特開平8-267585号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平9-248201号公報

特許文献3:特開平7-308205号公報

特許文献4:特表平8-505333号公報

特許文献5:特開平7-125155号公報(特許請求の範囲)

特許文献6:特開2002-273826号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 従って、本発明の目的は、互いに性質の異なる非ウレタン系樹脂部材及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材であっても、接着剤などを用いることなく、両樹脂部材が直接的かつ強固に接合し、接合強度が大幅に向上した複合成形体及びその製造方法を提供することにある。
- [0010] 本発明の他の目的は、ポリアミド系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とで構成された複合成形体において、使用する熱可塑性ポリウレタン系樹脂の種類に関係なく、両樹脂部材が強固に接合した複合成形体及びその製造方法を提供することにある。
- [0011] 本発明のさらに他の目的は、非ウレタン系熱可塑性樹脂をベース樹脂とするにも拘わらず、接着剤などを用いることなく、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対して強固に接合できる接合用樹脂(又は樹脂組成物)を提供することにある。

- [0012] 本発明の別の目的は、ベース樹脂の種類によらず、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対する接合性を改善できる接合用樹脂(又は樹脂組成物)を提供することにある。
- [0013] 本発明のさらに別の目的は、ベース樹脂の特性を低下させることなく、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対して強固に接合できる接合用樹脂(又は樹脂組成物)を提供することにある。
- [0014] 本発明の他の目的は、複雑な製造工程を経ることなく、短時間、かつ簡便な方法で、非ウレタン系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とが強固に熱融着した複合成形体を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、(I-1)ポリアミド系樹脂を構成するポリアミド成分の少なくとも一部に脂肪族環を導入すると、一般的な脂肪族アミド成分で構成されたポリアミド系樹脂に比べて、熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対し極めて高い接合強度を發揮し、且つポリウレタン系樹脂の種類に関係なく、ポリエステル系ポリウレタン樹脂に対しても、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂と同様に強固な接合が可能となること、(I-2)アミノ基を有する化合物を含む非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂組成物)が、熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対して高い接合性を示し、それぞれの樹脂で構成された部材を強固に接合できること、(II)互いにポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを組み合わせると、双方の樹脂間の親和性を高めることができ、それぞれの樹脂部材を強固に接合できることを見いだし、本発明を完成した。
- [0016] すなわち、本発明の複合成形体は、非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合成形体であって、(Ia)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂(Ib))が脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成されているか、又は(Ila)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂(Ilb))及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂が、それぞれポリエーテルセグメントを有している複合成形体である。なお、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂には、非ウレタン系熱可塑性樹脂の形態、及び非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物などを含む含有形態(樹脂組

成物の形態)が含まれる。例えば、非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)は、脂肪族環を有するポリアミド成分で構成された樹脂(Ia-1)の形態、又は非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(Ia-2)の形態であってもよい。

- [0017] 前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、脂肪族環を有するポリアミド成分は、脂環族ポリアミド系樹脂及び脂環族ポリアミドエラストマーから選択された少なくとも一種であってもよい。また、前記脂肪族環を有するポリアミド成分は、脂環族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミドエラストマー、脂環族ポリアミドオリゴマーなどの脂環族ポリアミド成分と、脂肪族ポリアミド系樹脂や芳香族ポリアミド系樹脂などの非脂環族ポリアミド成分とで構成されていてもよい。前記脂肪族環を有するポリアミド成分は、ジアミン成分として、脂環族ジアミンを用いて得られたポリアミド成分であってもよい。前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)がポリアミド系樹脂で構成され、このポリアミド系樹脂を構成する全ポリアミド成分において、脂環族モノマー残基と他のモノマー残基との割合(モル比)は、前者／後者=100／0～0.1／99.9程度であってもよい。
- [0018] 前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)は、非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(Ib-2)であってもよく、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂は、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフิด系樹脂、ポリスルホン系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、オレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、及びハロゲン含有ビニル系樹脂から選択された少なくとも一種で構成してもよい。前記アミノ基を有する化合物は、分子内に複数の一級アミノ基を有していてもよい。前記アミノ基を有する化合物は、アミノ基濃度40～1000mmol/kgを有していてもよい。前記アミノ基を有する化合物は、数平均分子量500～10,000及びアミノ基濃度50～700mmol/kgを有するポリアミドオリゴマーであってもよい。前記アミノ基を有する化合物の割合は、非ウレタン系熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～20重量部程度であってもよい。前記樹脂組成物(Ib-2)は、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリフェニレンスルフido系樹脂から選択された少なくとも一種の非ウレタン系熱可塑性樹脂と、ポリアミドオリゴマーとを含んでいてもよい。
- [0019] 前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)は、10mmol/kg以上のアミノ基を有していて

もよい。

- [0020] 前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂はポリエステルウレタンエラストマーやポリエーテルウレタンエラストマーなどであってもよい。前記複合成形体(Ia)において、非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)で構成された樹脂部材と、ポリエステルウレタンエラストマー及びポリエーテルウレタンエラストマーから選択された少なくとも一種の熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合していてもよい。
- [0021] 前記複合体(IIa)において、ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)は、ポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマーで構成してもよい。前記ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂は、ポリアミドセグメントと、ポリエーテルセグメントとを含むポリアミドエラストマーで構成してもよく、前記ポリアミドセグメントと前記ポリエーテルセグメントとの割合(重量比)は、前者／後者=9／1～2.5／7.5程度であってもよい。前記ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、ポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有する熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーで構成してもよい。また、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方は、少なくともポリテトラメチレンジリコールユニット(ポリテトラメチレンエーテルユニット)を含んでいてもよい。樹脂部材を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(前記ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂)及び樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂におけるポリエーテルセグメントの割合は、それぞれ、樹脂全体に対して10～90重量%程度であってもよい。
- [0022] 本発明の複合成形体は、靴や機械部品(ロールなど)の構成部材などに適している。
- [0023] 本発明の接合用樹脂は、熱可塑性ウレタン系樹脂に対して直接接合させるための熱可塑性非ウレタン系樹脂(非ウレタン系樹脂)であって、(Ib)脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成されているか、又は(IIb)ポリエーテルセグメントを有する前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対して直接接合させるためのポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成されている。前記樹脂(Ib)は、10mmol/kg以上の濃度でアミノ基を含んで

いてもよい。

[0024] また、本発明には、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱して、他方と接合させ、前記複合成形体を製造する方法も含まれる。例えば、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱溶融して、少なくとも一方を溶融状態で接触させて接合させてもよい。また、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を加熱溶融し、溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂と、非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部とを接触させることにより接合させてもよく、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂を加熱溶融し、溶融状態の非ウレタン系熱可塑性樹脂と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材の少なくとも一部とを接触させることにより接合させてもよい。また、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂をそれぞれ加熱溶融し、溶融状態の非ウレタン系熱可塑性樹脂と溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させることにより接合させてもよい。また、熱成形、射出成形、押出成形及びブロー成形から選択された成形方法により前記非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを成形過程で接合させてもよい。

[0025] なお、本明細書において、「樹脂」とは、「樹脂組成物」を含む意味に用いる場合がある。また、本明細書において「接着」とは、接着剤を介して複数の部材を複合化させる技術を意味し、「接合」とは、接着剤を介すことなく、複数の部材を複合化させる技術を意味し、両者を区別している。(熱)融着は接合の一形態である。

発明の効果

[0026] 本発明では、ポリアミド系樹脂が脂肪族環を有するポリアミド成分を含有するので、ポリウレタン系樹脂部材とポリアミド系樹脂部材とで構成された複合成形体において、両樹脂部材の接合強度を大幅に向上することができる。また、使用する熱可塑性ポリウレタン系樹脂の種類に関係なく、両樹脂部材を強固に接合できる。従って、例えば、高い機械的特性を有するポリウレタン系樹脂部材とポリアミド系エラストマー部材との複合成形体などのように、複合成形体全体としての柔軟性が求められるスポーツシューズの分野においても有用である。

[0027] また、本発明では、アミノ基を有する化合物を含む非ウレタン系熱可塑性樹脂組成

物を用いるため、非ウレタン系熱可塑性樹脂をベース樹脂とするにも拘わらず、接着剤などを用いることなく、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対して強固に接合できる。また、アミノ基を有する化合物を含有させるので、ベース樹脂の種類によらず、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対する接合性を改善できる。さらに、ポリアミドオリゴマーを樹脂組成物に含有させる場合には、ベース樹脂の特性を低下させることなく、熱可塑性ウレタン系樹脂部材に対して強固に接合できる。本発明の複合成形体では、上記のような樹脂組成物と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを組合せるので、互いに性質の異なる非ウレタン系樹脂部材及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材であっても、接着剤を用いることなく、直接的かつ強固に接合できる。

- [0028] さらに、本発明では、共にポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを組み合わせるので、互いに性質の異なるポリアミド系樹脂部材及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材であっても、ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂との間の親和性を高めて、接着剤を用いることなく、直接的かつ強固に接合できる。
- [0029] また、本発明の方法によれば、複雑な製造工程を経ることなく、簡便な方法で、非ウレタン系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とが強固に熱融着した複合成形体を製造できる。特に、複合成形体を、短時間で製造することもできる。

発明の詳細な説明

[0030] [複合成形体]

本発明の複合成形体は、非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合成形体であり、(Ia)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂(Ib))が脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成されているか、又は(IIa)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂(IIb))及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂が、それぞれポリエーテルセグメントを有している。前記複合成形体(Ia)は、前記樹脂(Ib)が、脂肪族環を有するポリアミド成分で構成された樹脂(樹脂(Ib-1))で構成されている複合成形体(Ia-1)、又は前記樹脂(Ib)が、非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(樹脂組成物(Ib-2))で構成された複合成形体

(Ia-2)であってもよい。

[0031] そして、本発明には、前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対して直接接合させるための熱可塑性非ウレタン系樹脂(又は樹脂組成物)も含まれる。この非ウレタン系熱可塑性樹脂は、(Ib)脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成された樹脂、又は(IIb)ポリエーテルセグメントを有する前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対して直接接合させるためのポリエーテルセグメントを有する樹脂である。前記樹脂(Ib)は、前記樹脂(Ib-1)、又は樹脂組成物(Ib-2)であってもよい。

[0032] (非ウレタン系熱可塑性樹脂)

(Ib-1)脂肪族環を有するポリアミド成分で構成された非ウレタン系熱可塑性樹脂 上記複合成形体(Ia-1)を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)は、脂肪族環を有するポリアミド成分(脂環族ポリアミド成分)で構成されており、通常、脂肪族環を有するポリアミド成分を含むポリアミド系樹脂(又は樹脂組成物)である。このようなポリアミド成分としては、例えば、(a)脂環族ポリアミド系樹脂や脂環族ポリアミドエラストマーなどの脂環族ポリアミド成分単独又はこれらのアロイやブレンド、(b)脂環族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミドエラストマー、脂環族ポリアミドオリゴマーなどの脂環族ポリアミド成分と、脂肪族ポリアミド系樹脂や芳香族ポリアミド系樹脂などの非脂環族ポリアミド成分とで構成されたポリアミド系樹脂組成物が例示できる。

[0033] (a)脂環族ポリアミド成分単独又はこれらの組み合わせ

脂環族ポリアミド成分は、脂環族ポリアミド系樹脂又はエラストマーの単独成分であってもよく、脂環族ポリアミド系樹脂と脂環族ポリアミドエラストマーとを組み合わせたアロイ又はブレンド成分であってもよい。

[0034] 脂環族ポリアミド系樹脂は、脂肪族環を分子の主鎖や側鎖に有する脂環族ポリアミド系樹脂であり、通常、主鎖に脂肪族環を有している。脂環族ポリアミド系樹脂としては、例えば、モノマー成分として、脂環族ジアミン及び脂環族ジカルボン酸から選択された少なくとも一種の脂環族モノマーを用いることにより得られる脂環族ポリアミドなどが使用できる。脂環族ポリアミドは、ホモポリアミド及びコポリアミドのいずれでもよい。
。

- [0035] 脂環族ポリアミド系樹脂は、前記脂環族モノマー同士を重合させて得られるポリアミドであってもよいが、他の共重合性モノマーと重合させてもよい。他の共重合性モノマーとしては、芳香族ジアミンや芳香族ジカルボン酸などの芳香族モノマーであってもよいが、柔軟性の点から、脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族ジカルボン酸などの脂肪族モノマーが好ましい。さらに、接合性の点から、脂環族モノマーとしては、脂環族ジアミンを用いるのが好ましく、脂環族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との組み合わせが特に好ましい。前記脂環族モノマーと共に、脂肪族モノマーを併用した脂環族ポリアミド系樹脂は、透明性が高く、いわゆる透明ポリアミドとして知られている。
- [0036] 脂環族ジアミンとしては、例えば、飽和脂環族ジアミン[ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノシクロヘプタン、水添ナフタレンジアミンなどのジアミノシクロアルカン(好ましくはジアミノC₅₋₁₂シクロアルカン)など]、不飽和脂環族ジアミン[1, 2-ジアミノシクロヘキセン、1, 3-ジアミノシクロヘキセンなどのジアミノシクロアルケン(好ましくはC₅₋₁₂シクロアルケン)など]、水添ジフェニル系ジアミン類[4, 4'-ジアミノ水添ビフェニル、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-2-メチルシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパンなどのビス(アミノシクロアルキル)アルカン(好ましくはビス(アミノC₅₋₈シクロアルキル)C₁₋₆アルカン)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)シクロヘキサンなどのビス(4-アミノシクロアルカン(好ましくはビス(アミノC₅₋₈シクロアルキル)C₅₋₁₂シクロアルカン)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)ケトン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)スルホキシド、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテルなど]、橋架環式アルカジアミン類(ボルナンジアミン、ノルボルナンジアミン、アダマンタンジアミンなどのジ又はトリシクロC₇₋₁₀アルカジアミンなど)、橋架環式アルケンジアミン類(ボルネンジアミン、ノルボルネンジアミンなどのジ又はトリシクロC₇₋₁₀アルケンジアミンなど)などが挙げられる。これらの脂環族ジアミンは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの脂環族ジアミンのうち、アミノC₅₋₁₀シクロアルカンを含むジアミン、特にC₆₋₈シクロアルカンジアミンや、ビス(C₆₋₈シクロアルキル)C₁₋₄アルカンジアミンが好ましい。

- [0037] ジアミン成分には、脂肪族ジアミンや芳香族ジアミンも含まれる。脂肪族ジアミンとしては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカソジアミンなどのC₄₋₁₆アルキレンジアミン(好ましくはC₄₋₁₄アルキレンジアミン、特にC₆₋₁₂アルキレンジアミン)などが挙げられる。芳香族ジアミンとしては、例えば、メタキシリレンジアミンやフェニレンジアミンなどが挙げられる。これらのジアミン成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジアミン成分のうち、柔軟性の点から、脂肪族ジアミンが好ましい。
- [0038] 脂環族ジカルボン酸としては、例えば、飽和脂環族ジカルボン酸[シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘプタンジカルボン酸などのシクロアルカンジカルボン酸(好ましくはC₅₋₁₂シクロアルカン-ジカルボン酸)など]、不飽和脂環族ジカルボン酸[シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 3-ジカルボン酸などのシクロアルケンジカルボン酸(好ましくはC₅₋₁₂シクロアルケン-ジカルボン酸)など]、水添ジフェニル系ジカルボン酸類[水添ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-カルボキシ-2-メチルシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)プロパンなどのビス(カルボキシシクロアルキル)アルカン(好ましくはビス(カルボキシC₅₋₈シクロアルキル)C₁₋₆アルカン)、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)ケトン、ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)スルホキシド、4, 4'-ジカルボキシジシクロヘキシルエーテルなど]、橋架環式アルカンジカルボン酸類(ボルナンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸などのジ又はトリシクロC₇₋₁₀アルカン-ジカルボン酸)、橋架環式アルケンジカルボン酸類(ボルネンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸などのジ又はトリシクロC₇₋₁₀アルケン-ジカルボン酸)などが例示できる。これらの脂環族ジカルボン酸のうち、C₅₋₁₀シクロアルカンを含むジカルボン酸、特にC₆₋₈シクロアルカン-ジカルボン酸や、ビス(C₆₋₈シクロアルキル)C₁₋₄アルカン-ジカルボン酸が好ましい。
- [0039] ジカルボン酸成分には、脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸も含まれる。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸

、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数4～20程度のアルカンジカルボン酸(好ましくはC₄₋₁₆アルカンジカルボン酸、特にC₆₋₁₄アルカンジカルボン酸)などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジカルボン酸成分のうち、柔軟性の点から、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

- [0040] 脂環族ポリアミド系樹脂において、脂環族モノマー残基と他の共重合性モノマー残基との割合(モル比)は、脂環族モノマー残基／共重合性モノマー残基=100／0～0.1／99.9、好ましくは90／10～0.5／99.5(例えば、70／30～1／99)、さらに好ましくは60／40～3／97(特に50／50～5／95)程度である。脂環族モノマー残基の割合は、接合力の点からは多い方が好ましいものの、柔軟性の点からは少ない方が好ましく、用途に応じて適宜選択するのが好ましい。
- [0041] また、ポリマーの末端のみに脂環族モノマーを付加してもよく、その方法としては、例えば、後述の脂肪族ポリアミドや芳香族ポリアミドなどの末端をカルボキシ封鎖した後、末端カルボキシル基に脂肪族ジアミンを付加させる方法や、少量のジカルボン酸成分の存在下で炭素数4～20程度のラクタム(カプロラクタムやラウリルラクタムなど)を重合後、末端カルボキシル基に脂環族ジアミンを付加させる方法などが挙げられる。
- [0042] これらの脂環族ポリアミド系樹脂のうち、前述の如く、接合性及び柔軟性の点から、脂環族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから得られた脂環族ポリアミド系樹脂が好ましく、例えば、アミノC₅₋₁₀シクロアルカンを含むジアミン[例えば、ジアミノシクロヘキサンなどのC₆₋₈シクロアルカンジアミンや、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-2-メチルシクロヘキシル)メタンなどのビス(アミノC₆₋₈シクロアルキル)C₁₋₄アルカン]と、炭素数4～20程度のアルカンジカルボン酸(例えば、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₆₋₁₄アルカンジカルボン酸など)とから得られた脂環族ポリアミド系樹脂が特に好ましい。
- [0043] これらの脂環族ポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの脂環族ポリアミド系樹脂のうち、前記脂肪族ジカルボン酸と脂環族ジアミン

との縮合体(ホモ又はコポリアミド)などが好ましい。

- [0044] 脂環族ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、6,000～100,000、好ましくは8,000～50,000、さらに好ましくは10,000～30,000程度である。この分子量は、重合において、計算量よりも過剰の脂肪族ジアミン及び／又は脂環族ジアミンを使用することによって調整してもよい。
- [0045] 脂環族ポリアミドエラストマー(脂環族ポリアミドブロック共重合体)には、脂環族ポリアミドーポリエーテルブロック共重合体[ポリC₂₋₄アルキレンオキサイド(ポリテトラメチレンオキサイド(PTMG)、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなど)などのポリエーテルセグメント又はブロックをソフトセグメントとして含む脂環族ポリアミドーポリエーテルブロック共重合体など]などが含まれる。脂環族ポリアミドブロックとしては、前記脂環族ポリアミド系樹脂を構成するポリアミドブロック単位が使用できる。脂環族ポリアミドエラストマーは、脂環族ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックの少なくとも一方において、異種のブロックを組み合わせたコポリアミドエラストマーであつてもよい。また、脂環族ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックは、それぞれ、コポリアミドブロック、コポリエーテルブロックであってもよい。
- [0046] 脂環族ポリアミドーポリエーテルブロック共重合体としては、反応性末端基を有する脂環族ポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックとの共重縮合により得られるブロック共重合体、特に、脂環族ポリエーテルアミド(例えば、ジカルボキシル末端を有する脂環族ポリアミドブロックとジアミン末端を有するポリオキシアルキレンブロックとのブロック共重合体など)、ポリエーテルエステルアミド(ジカルボキシル末端を有する脂環族ポリアミドブロックとジヒドロキシ末端を有するポリオキシアルキレンブロックとのブロック共重合体、ジアミン末端を有する脂環族ポリアミドブロックとジカルボキシル末端を有するポリオキシアルキレンブロック(末端をジカルボン酸でエステル化したポリオキシアルキレンブロック)とのブロック共重合体など)などが挙げられる。
- [0047] 脂環族ポリアミドエラストマーを構成する脂環族モノマーの割合については、前記脂環族ポリアミド系樹脂と同様の範囲から選択できる。これらの脂環族ポリアミドエラストマーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0048] 脂環族ポリアミドエラストマーは、接合性の点から、前記脂環族ポリアミド系樹脂と組み合わせて使用するのが好ましい。脂環族ポリアミド系樹脂と脂環族ポリアミドエラストマーとを組み合わせる場合、両者の割合(重量比)は、脂環族ポリアミド系樹脂／脂環族ポリアミド系エラストマー=99/1～30/70、好ましくは97/3～50/50、さらに好ましくは95/5～60/40程度である。
- [0049] 脂環族ポリアミド成分は、前記脂環族ポリアミド系樹脂及び脂環族ポリアミドエラストマーの他、脂環族ポリアミドオリゴマーであってもよい。これらの脂環族ポリアミド成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0050] 脂環族ポリアミドオリゴマーとしては、慣用の方法、例えば、前記例示の脂環族ポリアミド成分を用いて、重縮合条件などを調整することなどにより得られる比較的分子量の低い脂環族ポリアミドなどが使用できる。例えば、原料のポリアミド成分として、前記例示のジアミンとジカルボン酸との組み合わせ、前記ジアミン及び／又はジカルボン酸とラクタム(ω -ラウロラクタムなどの炭素数4～20程度のラクタムなど)との組み合わせなどを用いてもよい。脂環族ポリアミドオリゴマーは、例えば、加圧下、前記ラクタムと脂環族ジアミンとを加熱攪拌して、重合させることにより得ることができる。
- [0051] 脂環族ポリアミドオリゴマーの数平均分子量は、例えば、500～10,000、好ましくは1000～10,000(例えば、2,000～9,000)、さらに好ましくは3,000～8,000(例えば、3,000～6,000)程度であってもよい。比較的分子量の大きなオリゴマーを用いると、熱可塑性ポリウレタンとの接合性を改善することもできる。前記分子量は、重合において、計算量よりも過剰の脂肪族ジアミン及び／又は脂環族ジアミンを使用することによって調整してもよい。
- [0052] これらの脂環族ポリアミド成分のうち、接合性の点から、脂環族ポリアミド系樹脂や脂環族ポリアミドオリゴマー、特に脂環族ポリアミド系樹脂が好ましい。また、脂環族ポリアミド成分としても、接合性の点から、ジアミン成分として、脂環族ジアミン(例えば、アミノC₅₋₁₀シクロアルカンを含むジアミンなど)を用いて得られたポリアミド成分が好ましい。
- [0053] (b)脂環族ポリアミド成分と非脂環族ポリアミド成分との組成物
脂肪族環を有するポリアミド成分は、脂環族ポリアミド成分と非脂環族ポリアミド成分

との組成物であってもよい。

- [0054] 非脂環族ポリアミド成分としては、脂肪族ポリアミド系樹脂や芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、各種ホモポリアミド及びコポリアミドなどが使用できる。
- [0055] 脂肪族ポリアミド系樹脂のうち、ホモポリアミドとしては、前記脂肪族ジアミン成分と前記脂肪族ジカルボン酸成分との縮合物(例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010など)、ラクタム[ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどの炭素数4~20(好ましくは炭素数4~16)程度のラクタムなど]又はアミノカルボン酸[ω -アミノウンデカン酸などの炭素数4~20(好ましくは炭素数4~16)程度のアミノカルボン酸など]のホモポリアミド(例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12など)などが例示できる。また、コポリアミドとしては、前記脂肪族ジアミン成分、脂肪族ジカルボン酸成分、ラクタム及びアミノカルボン酸などのポリアミドを構成し得るモノマー成分が共重合したコポリアミド、例えば、6-アミノカプロン酸と12-アミノドデカン酸との共重合体;6-アミノカプロン酸、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸の共重合体;ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、水添ダイマー酸及び12-アミノドデカン酸の共重合体;ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12などが挙げられる。これらの脂肪族ポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0056] 芳香族ポリアミド系樹脂には、前記脂肪族ジアミン成分及び脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一方の成分が芳香族成分であるポリアミド、例えば、ジアミン成分が芳香族成分であるポリアミド[MXD-6などの芳香族ジアミン(メタキシリレンジアミンなど)と脂肪族ジカルボン酸との縮合体など]、ジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド[脂肪族ジアミン(トリメチルヘキサメチレンジアミンなど)と芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)との縮合体など]などが含まれる。これらの芳香族ポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0057] なお、非脂環族ポリアミド成分には、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド[ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)など]の全芳香族ポリアミド(アラミド)などを併用してもよい。
- [0058] 非脂環族ポリアミド成分には、さらに、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミ

ド、少量の多官能性ポリアミン及び／又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド(N-アルコキシメチルポリアミドなど)、脂肪族又は芳香族ポリアミドブロック共重合体なども含まれる。

- [0059] これらの非脂環族ポリアミド成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの成分のうち、柔軟性の点から、脂肪族ポリアミド系樹脂や脂肪族ポリアミドブロック共重合体、特に脂肪族ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。
- [0060] 前記脂環族ポリアミド成分と、非脂環族ポリアミド成分との割合(重量比)は、脂環族ポリアミド成分中の脂肪族環の割合に応じて、前者／後者=99／1～1／99程度の範囲から選択でき、接合性の点から、例えば、前者／後者=98／2～30／70、好ましくは97／3～50／50、さらに好ましくは95／5～70／30程度であってもよい。また、脂環族ポリアミド成分が脂環族ポリアミドオリゴマーの場合には、その割合が少なくとも充分な接合力を發揮できるため、柔軟性などの点から、両者の割合は、例えば、前者／後者=50／50～0.1／99.9、好ましくは40／60～3／97、さらに好ましくは30／70～5／95(特に20／80～5／95)程度であってもよい。
- [0061] これらの脂肪族環を有するポリアミド成分の中では、接合性などの点から、脂環族ポリアミド系樹脂を含む成分、特に脂環族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂と脂環族ポリアミドエラストマーとの組み合わせ、脂環族ポリアミド系樹脂と脂肪族ポリアミド系樹脂との組み合わせが好ましい。
- [0062] 本発明において、脂肪族環を有するポリアミド成分は、特定の濃度でアミノ基を有していてもよい。このアミノ基は、通常、ポリアミド系樹脂の主鎖に含まれるアミド結合や、尿素結合、ウレタン結合などに由来する-NH-(イミノ)基や-N<基などは含まず、通常、遊離アミノ基(-NH₂基)を示す。ポリアミド系樹脂は、この遊離アミノ基を樹脂の分岐鎖に有していてもよく、主鎖の末端に有していてもよい。
- [0063] 脂肪族環を有するポリアミド系樹脂のアミノ基の含有量(又は濃度)は、非ウレタン系熱可塑性樹脂(ポリアミド系樹脂)1kgに対して、10mmol以上(例えば、10～300mmol程度)、好ましくは15mmol以上(例えば、15～200mmol程度)、さらに好ましくは20mmol以上(例えば、20～150mmol程度)、特に30mmol以上(例えば、30～100mmol程度)である。

- [0064] 前記ポリアミド系樹脂は、前記範囲にあるアミノ基を特に末端アミノ基として含有するのが好ましく、末端アミノ基の一部又は全部が脂環式アミノ基(シクロアルキルアミノ基などの脂環族基に直接結合したアミノ基)であってもよい。また、アミノ基の含有量を調整するために、アミン化合物[ジアミン類(前記例示の脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン及び芳香族ジアミンなど)の他、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアルキレンポリアミン(ポリC₂₋₃アルキレンポリアミンなど)などの脂肪族ポリアミンなどのポリアミン類など]などを添加してもよい。
- [0065] 本発明では、前記のアミノ基は、特に、脂環族ジアミンを用いることにより、脂環族ジアミンに由来する脂環式アミノ基(シクロアルキルアミノ基など)とするのが好ましい。脂環族ジアミンに由来する脂環式アミノ基を有するポリアミド成分を用いることにより、熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材との接着力が向上する。
- [0066] なお、脂肪族環を有するポリアミド成分のカルボキシル基濃度は、特に制限されず、例えば、0.1～200mmol/kg、好ましくは0.5～150mmol/kg、さらに好ましくは1～100mmol/kg程度である。
- [0067] 本発明では、非ウレタン系熱可塑性樹脂(ポリアミド系樹脂)を構成する全ポリアミド成分において、脂環族モノマー残基と他のモノマー残基との割合(モル比)は、前者／後者＝100／0～0.1／99.9、好ましくは90／10～0.5／99.5、さらに好ましくは70／30～1／99程度である。
- [0068] (Ib-2)非ウレタン系熱可塑性樹脂(樹脂組成物)
前記複合成形体(Ia-2)を構成する樹脂組成物(Ib-2)は、ベース樹脂(非ウレタン系熱可塑性樹脂)と、アミノ基を有する化合物とを含んでおり、熱可塑性ウレタン系樹脂に接合させて、複合成形体を形成するのに適している。
- [0069] (ベース樹脂)
前記非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物(Ib-2)のベースとなる非ウレタン系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂[ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4,4'-ビスフェノールエーテルスルホン)など]、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂[ポリエーテルケトン、ポリ(エーテルエーテル

ケトン)など]、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、及びハロゲン含有ビニル系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組合せて使用できる。

[0070] (a)ポリアミド系樹脂

前記ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、各種ホモポリアミド及びコポリアミドなどが使用できる。

[0071] 脂肪族ポリアミド系樹脂のうち、ホモポリアミドとしては、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示の脂肪族ホモポリアミド、すなわち、脂肪族ジアミン成分[テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカジアミンなどのC₄₋₁₆アルキレンジアミン(好ましくはC₄₋₁₄アルキレンジアミン、特にC₆₋₁₂アルキレンジアミン)]と脂肪族ジカルボン酸成分[アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数4~20程度のアルカンジカルボン酸(C₄₋₁₆アルカンジカルボン酸、特にC₆₋₁₄アルカンジカルボン酸)など]との縮合物などが挙げられる。

[0072] 脂環族ポリアミド系樹脂としては、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示の脂環族ポリアミド、すなわち、少なくとも脂環族ジアミン及び脂環族ジカルボン酸から選択された少なくとも一種を構成成分とするホモポリアミド又はコポリアミドなどが挙げられる。このような脂環族ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂を構成するジアミン成分及びジカルボン酸成分のうち、少なくとも一部の成分として脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸を用いることにより得られる脂環族ポリアミドなどが使用できる。前記ジアミン成分及びジカルボン酸成分として、脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸と共に、前記例示の脂肪族ジアミン及び/又は脂肪族ジカルボン酸を併用する(いわゆる透明ポリアミド)のが好ましい。

[0073] 前記脂環族ジアミンとしては、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示の脂環族ジアミン、例えば、ジアミノシクロヘキサンなどのジアミノシクロアルカン(ジアミノC₅₋₁₀シクロアルカンなど);ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパンなどのビス(アミノシクロアルキル)アルカン[ビス(アミノC₅₋₈シクロアルキル)C₁₋₃アルカンなど]

などが挙げられる。また、前記脂環族ジカルボン酸としては、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などのシクロアルカンジカルボン酸(C_{5-10} シクロアルカン-ジカルボン酸など)などが挙げられる。

- [0074] 脂環族ポリアミド系樹脂のうち、前記脂肪族ジカルボン酸と脂環族ジアミンとの縮合体(ホモ又はコポリアミド)などが好ましい。
- [0075] 芳香族ポリアミド系樹脂としては、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示の芳香族ポリアミド系樹脂、例えば、MXD-6などの芳香族ジアミン(メタキシリレンジアミンなど)と脂肪族ジカルボン酸との縮合体、脂肪族ジアミン(トリメチルヘキサメチレンジアミンなど)と芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)との縮合体など]などが使用できる。
- [0076] なお、ポリアミド系樹脂には、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド[ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)など]の全芳香族ポリアミド(アラミド)などを併用してもよい。
- [0077] ポリアミド系樹脂には、さらに、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び/又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド(N-アルコキシメチルポリアミドなど)、ポリアミドブロック共重合体なども含まれる。
- [0078] 前記ポリアミドブロック共重合体には、後述の樹脂(IIb)の項で例示のポリエーテルセグメントを有するポリアミドエラストマー、例えば、ポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体(ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルセグメント又はブロックをソフトセグメントとして含むポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体など)などのポリアミドエラストマーなどが含まれる。ポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体としては、反応性末端基を有するポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックとの共重縮合により得られるブロック共重合体、特に、ポリエーテルアミド(例えば、ジアミン末端を有するポリアミドブロックとジカルボキシル末端を有するポリオキシアルキレンブロックとのブロック共重合体、ジカルボキシル末端を有するポリアミドブロックとジアミン末端を有するポリオキシアルキレンブロックとのブロック共重合体など)、ポリエーテルエステルアミド(ジカルボキシ

ル末端を有するポリアミドブロックとジヒドロキシ末端を有するポリオキシアルキレンブロックとのブロック共重合体など)などが挙げられる。なお、市販のポリアミドエラストマーは、通常、アミノ基をほとんど有していない場合が多い。

- [0079] 前記ポリアミド系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。また、ポリアミド系樹脂は、複数のポリアミド系樹脂のブレンド又はアロイであってもよい。
- [0080] 好ましいポリアミド系樹脂は、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂(特に、透明ポリアミド)などであり、これらのポリアミド系樹脂と芳香族ポリアミド系樹脂とを併用してもよい。また、ポリアミドブロック共重合体も好ましい。
- [0081] ポリアミド系樹脂の数平均分子量は、6,000～100,000、好ましくは8,000～50,000、さらに好ましくは10,000～30,000程度である。
- [0082] なお、ベース樹脂としてポリアミド系樹脂を用いる場合、非ウレタン系熱可塑性樹脂部材(例えば、硬質樹脂部材)と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材(例えば、軟質樹脂部材)との間の接合力をさらに高めるためには、ポリアミド系樹脂の結晶融解熱は、100J/g以下(例えば、0～100J/g程度)、好ましくは80J/g以下(例えば、0～80J/kg程度)、さらに好ましくは70J/g以下(例えば、0～70J/g程度)であってもよい。本発明では、結晶化度の低いポリアミド系樹脂を用いても、確実かつ効率よく接合できる。このようなポリアミド系樹脂の結晶融解熱は、例えば、30J/g以下(例えば、0～30J/g程度)、好ましくは20J/g以下(例えば、0～20J/g程度)、さらに好ましくは17J/g以下(0～17J/g程度)から選択できる。
- [0083] なお、ポリアミド系樹脂の「結晶融解熱」とは、樹脂の融解に要した融解熱 ΔH_m から樹脂の結晶化に伴い発生した結晶化熱 ΔH_f を減じた値を示す。すなわち、融解熱の測定において、昇温に伴い、結晶化熱と、その後に融解熱との双方が観察される場合には、樹脂1g当たりの融解熱の実測値 ΔH_m から、樹脂1g当たりの結晶化熱の実測値 ΔH_f を減じた値をポリアミド系樹脂の結晶融解熱とする。結晶融解熱は、JIS K7122に従って、DSC装置(示差走査熱量測定装置)を用いて測定することができる。なお、完全非晶質ポリアミドでは、結晶化熱が観測できないため、結晶融解熱は0J/gとするものとする。
- [0084] このような結晶融解熱を有するポリアミド系樹脂、特に、結晶融解熱が20J/g以下

のポリアミド系樹脂(例えば、透明ポリアミドなど)は、公知の成形方法により成形できる。このようなポリアミド系樹脂の詳細は、例えば、特開平8-239469号公報、特開2000-1544号公報などを参照できる。

[0085] なお、ポリアミド系樹脂のカルボキシル基濃度は、特に制限されず、例えば、0.1～200mmol/kg、好ましくは0.5～150mmol/kg、さらに好ましくは1～100mmol/kg程度である。

[0086] (b)ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのC₂₋₄アルキレンテレフタート、ポリエチレンナフタートなどのC₂₋₄アルキレンナフタートなどのポリアルキレンアリレート、又はこれらのコポリエステル[ジオール成分(エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの(ポリ)オキシC₂₋₄アルキレングリコール;1,6-ヘキサンジオールなどの脂肪族C₅₋₁₆ジオール;1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオールなど)、ジカルボン酸成分(アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸;イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸など)などを共重合成分とするコポリエステルなど]、ポリエステル系エラストマー[ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのポリC₂₋₄アルキレンアリレートをハードセグメント、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシC₂₋₄アルキレングリコールをソフトセグメントとして有するポリエステル・ポリエーテル型ポリエステルエラストマー;前記ポリC₂₋₄アルキレンアリレートをハードセグメント、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリブチレンアジペートなどのポリ脂肪族エステルをソフトセグメントとして有するポリエステル・ポリエステル型ポリエステルエラストマーなど]などが挙げられる。

[0087] (c)ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂としては、ジヒドロキシ化合物[脂環式ジオールやビスフェノール化合物(ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビスフェノールAなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン(好ましくはビス(ヒドロキシC₆₋₁₀アリール)C₁₋₆アルカンなど)などの他;4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどのビス(ヒドロキシC₆₋₁₀アリール)エーテル;4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどのビス(ヒドロキシC₆₋₁₀アリール)スルホン;4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフイドなどのビス(ヒドロキシC₆₋₁₀アリ-

ル)スルフィド;4, 4' 一ジヒドロキシジフェニルケトンなどのビス(ヒドロキシC₆₋₁₀アリール)ケトンなど)など]と、ホスゲン又は炭酸エステル(ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジメチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなど)との反応により得られる重合体が挙げられる。

[0088] (d)ポリフェニレンスルフィド系樹脂

ポリフェニレンスルフィド系樹脂としては、直鎖型又は架橋型ポリフェニレンスルフィド、例えば、ポリフェニレンスルフィド(ポリ-1, 4-フェニレンスルフィドなど)、ポリビフェニレンスルフィド(PBPS)、ポリフェニレンスルフィドケトン(PPSK)などが挙げられる。

[0089] (e)オレフィン系樹脂

オレフィン系樹脂としては、C₂₋₁₀オレフィンの単独又は共重合体(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、エチレン-プロピレン共重合体など)、オレフィンと共重合性单量体との共重合体(例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)、変性ポリオレフィンなど]、ポリオレフィン系エラストマー(ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンで構成されたハードセグメントと、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)などのゴム成分で構成されたソフトセグメントとを含むエラストマーなど)などが挙げられる。

[0090] (f)スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、ポリスチレン(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンースチレンブロック共重合体(ABS樹脂)、ポリスチレン系エラストマー(スチレン-ブタジエンースチレン(SBS)ブロック共重合体、スチレン-イソプレンースチレン(SIS)ブロック共重合体など)などが挙げられる。

[0091] (g)(メタ)アクリル系樹脂

(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸又はそのエステルの単独又は共重合体(ポリメタクリル酸メチルなど)、(メタ)アクリル酸又はそのエステルと他の共重合性单量体との共重合体[(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、メタクリル酸メチルース

チレン共重合体など]などが挙げられる。

[0092] (h)ハロゲン含有ビニル系樹脂

ハロゲン含有ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などの塩素含有ビニル系樹脂、フッ素含有ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

[0093] 非ウレタン系熱可塑性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記非ウレタン系熱可塑性樹脂のうち、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスチレン系樹脂及びポリオレフイン系樹脂などが好ましい。また、非ウレタン系熱可塑性樹脂として、熱可塑性エラストマー(ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフイン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなど)を用いてもよい。

[0094] 前記ベース樹脂は、アミノ基を有していてもよく、実質的に有していないてもよい。ベース樹脂がアミノ基を有する場合、アミノ基を樹脂の分岐鎖に有していてもよく、主鎖の末端に有していてもよい。なお、アミノ基とは、通常、ベース樹脂(例えば、ポリアミド系樹脂)の主鎖に含まれるアミド結合や、尿素結合、ウレタン結合などに由来する-NH-(イミノ)基や-N<基などは含まず、通常、遊離アミノ基(-NH₂基)を示す。

[0095] ベース樹脂のアミノ基の含有量(又は濃度)は、少なくともよく、例えば、0~20mmol/kg、好ましくは0~10mmol/kg、さらに好ましくは0~8mmol/kg程度であつてもよい。

[0096] (アミノ基を有する化合物)

アミノ基を有する化合物としては、ベース樹脂と混合可能な種々のアミノ基含有化合物、例えば、ポリアミン[ジアミン類(前記例示の脂肪族ジアミン(ヘキサメチレンジアミンなどのC₄₋₁₆アルキレンジアミンなど)、脂環族ジアミン及び芳香族ジアミンの他;ポリオキシエチレンジアミンなどのポリオキシアルキレンジアミン(ポリオキシC₂₋₄アルキレンジアミンなど)、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアルキレンポリアミン(ポリC₂₋₃アルキレンポリアミンなど)などの脂肪族ポリアミンなどのポリアミン類など]、モノアミン及びポリアミドオリゴマーなどが挙げられる。

- [0097] 前記ポリアミドオリゴマーとしては、慣用の方法、例えば、前記例示のポリアミド成分を用いて、重縮合条件などを調整することなどにより得られる比較的分子量の低いポリアミドなどが使用できる。例えば、原料のポリアミド成分として、前記例示のジアミン[脂肪族ジアミン(アルキレンジアミンなど)、脂環族ジアミン、芳香族ジアミンなど]とジカルボン酸(脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸など)との組み合わせ、前記ジアミン及び/又はジカルボン酸とラクタム(ω -ラウロラクタムなどの炭素数4~20程度のラクタムなど)との組み合わせなどを用いてもよい。ポリアミドオリゴマーは、例えば、加圧下、前記ラクタムと脂肪族ジアミンとを加熱攪拌して、重合させることにより得ることができる。
- [0098] ポリアミドオリゴマーの数平均分子量は、例えば、500~10,000、好ましくは500~8,000(例えば、1,000~7,000)、さらに好ましくは1,000~5,000程度であり、通常、2,000~6,000(例えば、3,000~6,000)程度である。ポリアミドオリゴマーとして、例えば、数平均分子量1000~10,000、好ましくは2,000~9,000、さらに好ましくは3,000~8,000程度であってもよい。このようなオリゴマーを用いると、熱可塑性ポリウレタンとの接合性を改善することもできる。
- [0099] ポリアミドオリゴマーは、通常、主鎖の少なくとも一方の末端に遊離のアミノ基を有していてもよく、主鎖の両末端に遊離のアミノ基を有していてもよく、また、分岐鎖に遊離のアミノ基を有していてもよい。前記アミノ基含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0100] 前記アミノ基含有化合物は、モノアミンなどであってもよいが、通常、同一分子内に2個以上のアミノ基(一級アミノ基)を有する化合物であるのが好ましく、接合性の点で、特に、ポリアミドオリゴマーであるのが好ましい。
- [0101] アミノ基含有化合物のアミノ基濃度は、例えば、40~1000mmol/kg、好ましくは50~700mmol/kg、さらに好ましくは100~500mmol/kg程度であってもよい。アミノ基含有化合物は、特に末端アミノ基を上記の範囲の含有量で含むのが好ましい。
- [0102] アミノ基含有化合物の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、0.01~20重量部程度から選択でき、好ましくは10重量部以下(0.01~10重量部程度)、

さらに好ましくは0.1～8重量部程度、特に、7重量部以下(0.5～7重量部程度)であってもよい。なお、アミノ基含有化合物の割合が多すぎると、特に非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物を硬質樹脂として用いる場合に、樹脂の特性を損なう恐れがある。

- [0103] 非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物(Ib-2)は、アミノ基(通常、アミノ基含有化合物に由来するアミノ基)を含んでいるため、ベース樹脂が非ウレタン系熱可塑性樹脂であっても、熱可塑性ポリウレタン系樹脂又は樹脂部材と直接的かつ強固に接合させることができ。樹脂組成物のアミノ基含有量(濃度)は、例えば、樹脂組成物1kg中、10mmol以上(例えば、10～300mmol程度)、好ましくは15mmol以上(例えば、15～200mmol程度)、さらに好ましくは20mmol以上(例えば、20～150mmol程度)、特に30mmol以上(例えば、30～100mmol程度)であってもよい。樹脂組成物は、特に末端アミノ基をこのような範囲の含有量で含むのが好ましい。なお、樹脂組成物のアミノ基濃度は、非ウレタン系熱可塑性樹脂やアミノ基含有化合物のアミノ基濃度や、これらの成分の割合により適宜調整できる。
- [0104] (IIb)ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂
上記複合成形体(IIa)を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)は、ポリエーテルセグメントを有しており、通常、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂である。
- [0105] 前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(ポリアミド系樹脂)は、少なくともポリエーテルセグメント[ポリテトラメチレンジリコール(PTMG, ポリテトラメチレンエーテル)セグメント又はユニット、ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコールなどのポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメント又はユニットなど]を有するポリアミド系樹脂で構成されている。ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方(特にポリアミド系樹脂)が、少なくともPTMGユニットを含有していてもよい。
- [0106] このようなポリアミド系樹脂としては、ポリアミドの構成成分(ジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸など)のうち、少なくとも一部の成分としてポリエーテルセグメントを有する成分[例えば、ポリオキシC₂₋₄アルキレンユニットを有するジアミン、ジカルボン酸及びアミノカルボン酸など]を用いて得られるポリアミドが挙げられる。また、前記ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂には、反応性末端基を有するポリアミド成分(ポリアミドブロック又はセグメント)と前記反応性末端基に対して反応性の末端

基を有するポリエーテル成分(ポリエーテルブロック又はセグメント)との反応により得られるポリアミドブロック共重合体(すなわち、ポリエーテル成分をソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマー)も含まれる。

- [0107] このようなポリアミドエラストマーには、例えば、末端カルボキシル基を有するポリアミド成分と末端アミノ基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミド、末端アミノ基を有するポリアミド成分と、末端カルボキシル基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミド、末端カルボキシル基を有するポリアミド成分と末端ヒドロキシル基を有するポリエーテル成分との反応により得られるポリアミドなども含まれる。
- [0108] 前記反応性末端基を有するポリエーテル成分としては、末端アミノ基を有する成分[ポリオキシC₂₋₄アルキレンジアミン(ポリオキシエチレンジアミンなど)など]、末端カルボキシル基を有する成分(ポリオキシC₂₋₄アルキレングリコールに対するジカルボン酸のハーフエステルなど)、末端ヒドロキシル基を有する成分、例えば、ポリオキシC₂₋₄アルキレングリコール[ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、これらのポリオキシアルキレングリコールのブロック共重合体(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体など);芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加体(ビスフェノールA-C₂₋₄アルキレンオキ사이ド付加体など)]などが利用できる。
- [0109] 前記反応性末端基を有するポリアミド成分としては、脂肪族ポリアミド、脂環族ポリアミド、芳香族ポリアミドなどが挙げられ、各種ホモポリアミド及びコポリアミドなどが使用できる。
- [0110] 前記脂肪族ポリアミドのうち、ホモポリアミドとしては、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示のホモポリアミド、すなわち、脂肪族ジアミン成分(テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミンなどのC₄₋₁₂アルキレンジアミン(C₆₋₁₂アルキレンジアミンなど))と脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₆₋₁₄アルキレンジカルボン酸など)との縮合物などが挙げられる。
◦
- [0111] 前記脂環族ポリアミドとしては、少なくとも脂環族ジアミン及び脂環族ジカルボン酸(

シクロヘキサンー1, 4-ジカルボン酸、シクロヘキサンー1, 3-ジカルボン酸などのC₅₋₁₀シクロアルカン-ジカルボン酸など)から選択された少なくとも一種を構成成分とするホモポリアミド又はコポリアミドなどが挙げられ、例えば、ポリアミド系樹脂を構成するジアミン成分及びジカルボン酸成分のうち、少なくとも一部の成分として脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸を用いることにより得られる脂環族ポリアミドなどが使用できる。前記ジアミン成分及びジカルボン酸成分として、脂環族ジアミン及び/又は脂環族ジカルボン酸と共に、通常、前記例示の脂肪族ジアミン及び/又は脂肪族ジカルボン酸を併用する(いわゆる、透明ポリアミド)。脂環族ポリアミドのうち、前記脂肪族ジカルボン酸と脂環族ジアミンとの縮合体(ホモ又はコポリアミド)などが好ましい。

- [0112] 前記脂環族ジアミンとしては、ジアミノシクロヘキサンなどのジアミノC₅₋₈シクロアルカン;ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパンなどのビス(アミノC₅₋₈シクロアルキル)C₁₋₃アルカンなどが挙げられる。
- [0113] 前記芳香族ポリアミドには、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)の項で例示の芳香族ポリアミド、例えば、MXD-6などの芳香族ジアミン(メタキシリレンジアミンなど)と脂肪族ジカルボン酸との縮合体、脂肪族ジアミン(トリメチルヘキサメチレンジアミンなど)と芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)との縮合体などが含まれる。
- [0114] 前記ポリアミド成分として、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び/又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド(N-アルコキシメチルポリアミドなど)などを用いてもよい。
- [0115] なお、ポリアミド成分には、前記脂肪族、脂環族及び/又は芳香族ポリアミドとともに、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド[ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)など]の全芳香族ポリアミド(アラミド)などを併用してもよい。
- [0116] これらのポリアミド成分は、単独で又は二種以上組み合わせてもよい。好ましいポリアミドは、少なくとも脂肪族ポリアミドを含んでいる。
- [0117] 前記ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂は、単独で又は2種以上組み

合わせて使用してもよい。

- [0118] ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂の数平均分子量は、6,000～100,000、好ましくは8,000～50,000、さらに好ましくは10,000～30,000程度である。
- [0119] ポリエーテルセグメントの割合は、樹脂部材を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(ポリアミド系樹脂)全体に対して、例えば、10～90重量%、好ましくは20～90重量%、さらに好ましくは30～90重量%程度であってもよい。また、ポリアミドエラストマーにおいて、ポリアミドセグメントと、ポリエーテルセグメント(PTMGセグメントなど)との割合(重量比)は、特に制限されず、例えば、前者／後者=9/1～2/8、好ましくは9/1～2.5/7.5、さらに好ましくは8/2～3/7、特に7/3～4/6程度であってもよい。
- [0120] また、樹脂部材を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(ポリアミド系樹脂)におけるポリエーテルセグメントの割合(重量比)は、樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂におけるポリエーテルセグメントに対して、例えば、1/10～10/1、好ましくは1/8～8/1、さらに好ましくは1/5～5/1程度であってもよい。
- [0121] ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂は、末端アミノ基(遊離のアミノ基、 $-NH_2$)を有していてもよく、末端カルボキシル基を有していてもよい。ポリエーテルセグメントを有する市販のポリアミドエラストマーは、通常、アミノ基をほとんど有していない場合が多い。なお、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂のカルボキシル基濃度は、特に制限されず、例えば、0.1～200mmol/kg、好ましくは0.5～150mmol/kg、さらに好ましくは1～100mmol/kg程度であってもよい。
- [0122] 例えば、市販のポリアミドエラストマーなどでは、アミノ基をほとんど有していない場合も多いため、熱可塑性ポリウレタン系樹脂との接合性を十分改善できない場合もある。このような場合、樹脂部材を構成するポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方に、アミノ基及び／又はイミノ基含有成分を含有させることにより、樹脂部材同士の接合性を高めてもよい。このようなアミノ基及び／又はイミノ基含有成分としては、他のポリアミド系樹脂(末端アミノ基を有するポリアミド系樹脂、例えば、前記例示の脂肪族、脂環族又は芳香族ポリアミドなどの慣用のポリアミド系

樹脂など)及びアミノ基を有する化合物(アミノ基濃度の高い比較的低分子量のアミノ基含有化合物、例えばアミノ基含有ポリアミドオリゴマーなど)などが挙げられる。

- [0123] 前記アミノ基を有する化合物としては、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と混合可能な各種アミン化合物、例えば、前記樹脂組成物(Ib-2)の項で例示のアミノ基含有化合物と同様の化合物が使用できる。アミン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの化合物のうち、接合性の点で、特に、ポリアミドオリゴマーが好ましい。なお、アミノ基含有化合物のアミノ基濃度は、前記例示の範囲から選択でき、例えば、10～1000mmol/kg(好ましくは30～700mmol/kg、特に50～500mmol/kg)程度であってもよい。
- [0124] ベース樹脂(ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂)に対するアミノ基含有化合物の割合も、前記樹脂組成物(Ib-2)の項で例示の範囲から選択できる。
- [0125] 上記樹脂(Ib)において、樹脂部材を構成する非ウレタン系熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)におけるアミノ基濃度は、特に制限されず、例えば、0～100mmol/kg、好ましくは0～50mmol/kg、さらに好ましくは0～30mmol/kg程度であってもよい。
- [0126] なお、本発明において、非ウレタン系熱可塑性樹脂と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接合させて、複合成形体を製造する場合、接合に伴って、樹脂部材間の成形収縮率の差異により、製品に「反り」が発生する場合がある。特に、反り矯正の程度が大きい場合、接合部が破断したり、各樹脂部材にストレスクラックが発生する原因になる恐れがある。そのため、非ウレタン系熱可塑性樹脂は、結晶性が低い方が好ましい。
- [0127] 例えば、ポリアミド系樹脂では、到達結晶化度(平均的な到達結晶化度)は、50%以下(例えば、5～50%程度)、好ましくは40%以下(例えば、5～40%程度)、さらに好ましくは30%以下(例えば、10～30%程度)であるのが有利である。
- [0128] ポリアミドホモポリマーの場合を例に挙げて到達結晶化度の大小を比較すると以下の順序で到達結晶化度が小さくなる。
- [0129] ポリアミド66>ポリアミド6 \geq ポリアミド612>ポリアミド11 \geq ポリアミド12
なお、到達結晶化度の点だけを考慮すると、ホモポリマーよりコポリマーが有利であ

る。さらに、コポリマーは、一般にホモポリマーより柔軟性に優れる点においても、有利である。

- [0130] ポリアミドホモポリマーをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリアミドブロック共重合体(ポリアミドエラストマー)の場合は、ハードセグメントとソフトセグメントとの存在比率により到達結晶化度を調整できる。ポリアミドブロック共重合体の到達結晶化度を、40%以下(例えば、5—40%程度)、好ましくは35%以下(例えば、5—35%程度)、さらに好ましくは30%以下(例えば、10—30%程度)に調整すると、熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材との組み合わせにおいて反りが発生しにくく有利であり、また、熱可塑性ポリウレタン系樹脂の柔軟性に近似させることもできる。
- [0131] なお、「到達結晶化度」とは、精密熱プレス装置を用い、試料樹脂をこの樹脂の融点より20°C高い温度まで加熱し、次いで、3°C／分の冷却速度で室温まで冷却して、厚み1mmの平板を作製し、この平板を用いてX線回折分析により測定される結晶化度をいう。前記樹脂の融点は、JIS K7122に従って、DSC装置(示差走査熱量分析装置)により測定した融点である。
- [0132] 非ウレタン系熱可塑性樹脂部材は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、各種添加剤、例えば、フィラー又は補強剤(強化繊維など)、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤など)、着色剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などを含んでいてもよい。非ウレタン系熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂(脂環族ポリアミド、ポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂も含む)である場合、前記他の樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂などが挙げられる。
- [0133] (熱可塑性ポリウレタン系樹脂)
前記非ウレタン系熱可塑性樹脂と接合可能な熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とジオール類と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。
- [0134] ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、2, 2, 4—トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類; 1, 4—シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン—4, 4'—ジイソシアネート、イソホ

ロンジイソシアネート(IPDI)などの脂環族ジイソシアネート類;フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート類;キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート類などが例示できる。ジイソシアネート類として、アルキル基(例えば、メチル基)が主鎖又は環に置換した化合物を使用してもよい。ジイソシアネート類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0135] ジオール類としては、ポリエステルジオール[脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸などのC₄₋₁₂脂肪族ジカルボン酸など)、脂肪族ジオール成分(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₂脂肪族ジオールなど)、ラクトン成分(ε-カプロラクトンなどのC₄₋₁₂ラクトンなど)などから得られるポリエステルジオール(脂肪族ポリエステルジオール)、例えば、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)、ポリ(1, 6-ヘキシレンアジペート)、ポリ-ε-カプロラクトンなど]、ポリエーテルジオール[脂肪族ポリエーテルジオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(オキシトリメチレン)グリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリ(オキシC₂₋₄アルキレン)グリコール類、これらのポリオキシアルキレングリコール類のブロック共重合体(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体など);芳香族ポリエーテルジオール、例えば、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加体などの芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのC₂₋₄アルキレンオキサイド付加体など)など];ポリエステルエーテルジオール(ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール)などが利用できる。これらのジオール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジオール類のうち、ポリエステルジオールや、ポリエーテルジオール(ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)(特に、ポリエステルジオール)を用いる場合が多い。

[0136] 鎮伸長剤としては、グリコール類[短鎖グリコール類、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどのC₂₋₁₀アルカンジオール;ビスヒドロキシエトキシベンゼン(BHEB)など]の他、ジアミン類[エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンな

どのC₂₋₁₀アルキレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類;イソホロンジアミンなどの脂環族ジアミン;フェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン類など]も使用できる。鎖伸長剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0137] 熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ジオール類とジイソシアネート類とを実質的に当量の割合で用いて得られた完全熱可塑性ポリウレタンの他、ジオール類に対して少過剰のジイソシアネート類を用いて得られた遊離(未反応)のイソシアネートが少量残存している不完全又は末端イソシアネート基含有熱可塑性ポリウレタン(ポリイソシアネート)、ジイソシアネート類に対して少過剰のジオール類を用いて得られた末端ヒドロキシル基含有熱可塑性ポリウレタンも含まれる。
- [0138] 熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち、特に、ジオール類(ポリエステル単位やポリエーテル単位を有するジオール類など)と、ジイソシアネート類と、鎖伸長剤としてのグリコール類(短鎖グリコール類など)とを用いて得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマーが好ましい。この熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、グリコール類とジイソシアネート類とのポリウレタンで構成されたハードセグメント(ハードブロック)と、脂肪族ポリエーテルジオール(ポリ(オキシエチレン)グリコールなど)、脂肪族ポリエステルジオールなどで構成されたソフトセグメント(ソフトブロック)とを含んでいる。ポリウレタンエラストマーには、ソフトセグメントの種類に応じて、ポリエステルウレタンエラストマー、ポリエーテルウレタンエラストマーなどが含まれる。前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂としては、中でも、ポリエステルジオールを用いて得られるポリエステルポリウレタン、特に、ポリエステルウレタンエラストマーを用いるのが好ましい。これらの熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0139] なお、前記複合成形体(IIa)において、ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)と接合させる熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、少なくともポリエーテルセグメントを有している。
- [0140] 樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂において、ポリエーテルセグメントの割合は、前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂全体に対して、例えば、10~90重量%、好ましくは20~90重量%、さらに好ましくは30~90重量%程度であってもよい。
- [0141] ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂としては、例えば、前

記ジイソシアネート類とポリエーテル単位を有するジオール類と必要により前記鎖伸長剤との反応により得ることができる。

- [0142] ポリエーテル単位を有するジオール類としては、ポリエーテルジオール[脂肪族ポリエーテルジオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(オキシトリメチレン)グリコール、ポリプロピレングリコール、PTMGなどのポリ(オキシ C_{2-4} アルキレン)グリコール類、これらのポリ(オキシアルキレン)グリコール類のブロック共重合体(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体など);芳香族ポリエーテルジオール、例えば、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加体などの芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加体(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの C_{2-4} アルキレンオキサイド付加体など)など];ポリエステルエーテルジオール(ジオール成分の一部としてポリエステルジオール(例えば、後述のポリエステルジオール)を用いたポリエーテルジオール)などが利用できる。これらのジオール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのジオール類のうち、ポリエチレングリコール、PTMGなどの脂肪族ポリエーテルジオールが好ましい。
- [0143] 前記ポリエーテル単位を有するジオール類と共に、ポリエステルジオールを併用してもよい。前記ポリエステルジオールとしては、 C_{4-12} 脂肪族ジカルボン酸成分(アジピン酸など)、 C_{2-12} 脂肪族ジオール成分(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなど)、 C_{4-12} ラクトン成分(ϵ -カプロラクトンなど)などから得られるポリエステルジオール(脂肪族ポリエステルジオール)、例えば、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)、ポリ(1, 6-ヘキシレンアジペート)、ポリ- ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。
- [0144] ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ジオール類とジイソシアネート類とを実質的に当量の割合で用いて得られた完全熱可塑性ポリウレタンの他、ジオール類に対して少過剰のジイソシアネート類を用いて得られた遊離(未反応)のイソシアネートが少量残存している不完全熱可塑性ポリイソシアネートも含まれる。
- [0145] ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち、特に、ポリエーテル単位を有するジオール類と、ジイソシアネート類と、鎖伸長剤としてのグリコール

類(短鎖グリコール類など)とを用いて得られる熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーが好ましい。この熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーは、グリコール類とジイソシアネート類とのポリウレタンで構成されたハードセグメント(ハードブロック)と、脂肪族ポリエーテルジオール(ポリエチレングリコール、PTMGなど)で構成されたソフトセグメント(ソフトブロック)とを含んでいる。熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、ポリエーテルセグメントとして、少なくともPTMGユニットを含んでいてもよい。

- [0146] ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0147] 非ウレタン系熱可塑性樹脂の項で述べたように、樹脂部材を構成する熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、前記アミノ基及び／又はイミノ基含有成分(特にアミノ基含有ポリアミドオリゴマーなどのアミン化合物)を含んでいてもよい。アミノ基及び／又はイミノ基含有成分(特に、アミノ基含有ポリアミドオリゴマーなどのアミン化合物)の割合は、ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂100重量部に対して、例えば、0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～8重量部程度、特に0.5～7重量部程度である。
- [0148] 热可塑性ポリウレタン系樹脂部材は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂(熱可塑性樹脂、特に、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーなど)、安定剤(熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤など)、可塑剤、滑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、帶電防止剤などを含んでいてもよい。
- [0149] 本発明の複合成形体では、非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib-1)が、脂肪族環を有するポリアミド成分を含むので、あるいは非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物(Ib-2)がアミノ基を含有するので、接着剤を用いることなく、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(組成物)と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とが強固に接合している。また、本発明の複合成形体では、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂が共にポリエーテルセグメントを有しており、双方の樹脂間の親和性が高いので、接着剤を用いることなく、前記ポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とが強固に接合している。
- [0150] 複合成形体において、接合強度は、通常、30N/cm以上であり、非ウレタン系熱

可塑性樹脂で形成された樹脂部材(例えば、硬質樹脂部材)と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材(例えば、軟質樹脂部材)との剥離に伴って、凝集破壊する場合がある。このような複合成形体の接合強度は、通常、 $30\text{N}/\text{cm}$ ～凝集破壊、好ましくは $40\text{N}/\text{cm}$ 以上、特に $50\text{N}/\text{cm}$ 以上($50\text{N}/\text{cm}$ 以上～凝集破壊)である。

[0151] [複合成形体の製造方法]

本発明の複合成形体は、加熱下、非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接合することにより製造できる。通常、本発明の非ウレタン系熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱、溶融し、他方と接触させることにより行うことができる。このような複合成形体は、慣用の成形法、例えば、熱成形(熱プレス成形、インジェクションプレス成形など)、射出成形(インサート射出成形、二色射出成形、コアバック射出成形、サンドイッチ射出成形など)、押出成形(共押出成形、Tダイラミネート成形など)、ブロー成形などにより、成形過程で非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接合させることにより製造できる。

[0152] 例えば、インサート射出成形、インジェクションプレス成形などの成形法では、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を加熱溶融し、この溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂を、非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材(以下、単に非ウレタン系樹脂部材と称する場合がある)の少なくとも一部と接触させながら成形し、両者を接合させてもよく、非ウレタン系熱可塑性樹脂を加熱溶融し、この溶融状態の非ウレタン系熱可塑性樹脂を、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材(以下、単にポリウレタン系樹脂部材と称する場合がある)の少なくとも一部と接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。また、二色射出成形、共押出成形などの成形法では、非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂をそれぞれ加熱溶融し、溶融状態のポリアミド系樹脂と溶融状態の熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させながら成形し、両者を接合させてもよい。少なくともいずれか一方の樹脂を溶融させて、非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを接触させ、接合させた後、通常、冷却することにより、非ウレタン系樹脂部材とポリウレタン系樹脂部材とが強固に接合した複合成形体を得ることができる。また、目的、用途などに応じて、非ウ

レタン系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂部材とは、少なくとも一部で接合していればよい。

[0153] なお、樹脂部材を構成する樹脂(特に、ベース樹脂)は、樹脂の融点以上の温度に加熱することにより溶融させることができるが、実質的に結晶化しない樹脂の場合には、樹脂のガラス転移点(T_g)以上の温度に加熱することにより、溶融させることができる。

[0154] 本発明において、非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基含有化合物とを含む非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物や脂環族ポリアミド成分を含む非ウレタン系熱可塑性樹脂では、非ウレタン系熱可塑性樹脂がアミノ基(アミノ基含有化合物に由来するアミノ基や、樹脂自体が有するアミノ基など)を含有し、このアミノ基が熱可塑性ポリウレタン系樹脂に作用(化学的に作用)するため、異種材料を用いた複合成形体であっても、接合強度を大幅に改善でき、単に熱融着による物理的作用では得られない高い接合強度が得られる。また、前記脂環族ポリアミド成分を含む非ウレタン系熱可塑性樹脂では、脂環族ポリアミド成分の脂肪族環が熱可塑性ポリウレタン系樹脂に作用するため、異種材料を用いた複合成形体であっても、接合強度を大幅に改善でき、単に熱融着による物理的作用では得られない高い接合強度を得ることもできる。さらに、共にポリエーテルセグメントを有するポリアミド系樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂との組合せでは、双方の樹脂間の親和性が高く、異種材料を用いた複合成形体であっても、接合強度を大幅に改善できる。そのため、本明細書において、「熱融着」とは、単なる熱融着だけでなく、化学反応を含む熱接着(熱接合)も含む意味で用いる。

[0155] 上記のように、非ウレタン系熱可塑性樹脂とポリウレタン系樹脂の何れの樹脂を溶融させるかは特に制限されず、一般に融点又はガラス転移点(T_g)のより低い軟質樹脂(ポリウレタン系樹脂)を加熱し、この軟質樹脂と融点又は T_g のより高い硬質樹脂(非ウレタン系熱可塑性樹脂)で構成された硬質樹脂部材とを接合させてもよく、また、一般に融点又は T_g のより高い硬質樹脂(非ウレタン系熱可塑性樹脂)を加熱し、この硬質樹脂と融点又は T_g のより低い軟質樹脂(ポリウレタン系樹脂)で構成された軟質樹脂部材とを接合させてもよい。

[0156] これらの方針のうち、特に、前者の方針において、本発明の効果を特徴的かつ有

効に発揮でき、既存技術に比べて有利である。単なる物理的な熱融着による既存技術では、先に成形された非ウレタン系樹脂部材と、後に成形されるポリウレタン系樹脂を接合させる場合、ポリウレタン系樹脂の成形温度は、先に成形された非ウレタン系熱可塑性樹脂の融点より低くなる場合が多く熱融着は進行しにくい。また、ポリウレタン系樹脂の成形温度が、非ウレタン系熱可塑性樹脂の融点より高い場合であっても、非ウレタン系樹脂部材の表面を融解させるには熱量が不足する場合が多い。そのため、既存技術では、通常、ポリウレタン系樹脂の成形に先行して、非ウレタン系樹脂部材を成形する方法は取り得ない。しかし、このような場合であっても、本発明によれば、非ウレタン系熱可塑性樹脂に含まれるアミノ基や脂肪族環、あるいはポリエーテルセグメントの作用により、ポリアミド系樹脂部材と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とをより容易に接合させることができる。そのため、複合成形体の製造工程の自由度を高めることができ、製造工程を大幅に合理化することもできる。非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基含有化合物とを含有する非ウレタン系熱可塑性樹脂組成物では、ポリウレタン樹脂についても、ポリエーテル系とポリエステル系とを区別なく選択できるため、材料コストの低減にも極めて有利である。また、非ウレタン系熱可塑性樹脂が脂環族ポリアミド成分を含む場合にも、ポリウレタン系樹脂の種類についても自由度が高く、例えば、ポリエーテル系ポリウレタンとポリエステル系ポリウレタンとを区別するこどなく選択することができる。

[0157] 複合成形体では、通常、硬質樹脂が非ウレタン系熱可塑性樹脂であり、軟質樹脂が熱可塑性ポリウレタン系樹脂である場合が多いが、硬質樹脂が熱可塑性ポリウレタン系樹脂であり、軟質樹脂が前記非ウレタン系熱可塑性樹脂であってもよい。また、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂の硬さが同程度であつてもよい。

[0158] より具体的には、前記熱プレス成形では、硬質樹脂(又は組成物)及び軟質樹脂(又は組成物)のうち、少なくとも一方をプレス成形の金型内で溶融させ、双方を接触させて加圧し、接合させて複合成形体を製造できる。熱プレス成形において、硬質樹脂及び/又は軟質樹脂は、ペレット状や粉状などの形状で金型に充填してもよく、予め他の成形方法で賦形した成形品として金型に装着してもよい。

- [0159] インサート射出成形法では、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のうち、いずれか一方を射出成形、押出成形、シート成形、フィルム成形などの成形法により成形し、賦形された成形品を金型内に収納した後、この成形品と金型との間の空隙に他方を射出成形することにより複合成形体を製造できる。インサート射出成形においては、金型内に収納する成形品を予熱しておくことが好ましい。
- [0160] 二色射出成形法では、二台以上の射出成形機を用いて、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のいずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型の回転又は移動により、金型のキャビティを交換し、得られた成形品と金型との間に形成された空隙に他方の成分を射出成形することにより複合成形体を製造できる。
- [0161] コアバック射出成形法では、硬質樹脂(又は樹脂組成物)及び軟質樹脂(又は樹脂組成物)のうち、いずれか一方の成分を金型に射出成形し、金型のキャビティ容積を拡大させ、得られた成形品と金型との間に形成された空隙に他方の成分を射出成形することにより複合成形体を製造できる。
- [0162] これらの成形方法のうち、特に、量産性などの点から、インジェクションプレス成形法などの熱プレス成形法、射出成形法(インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法など)などが適している。
- [0163] 熱融着において、硬質樹脂及び／又は軟質樹脂の溶融温度(又は熱融着温度)は、両樹脂(又は樹脂組成物)の種類に応じて選択でき、例えば、100～300℃、好ましくは120～290℃、さらに好ましくは150～280℃程度の範囲から選択できる。例えば、熱プレス成形法では、100～250℃、好ましくは120～230℃、さらに好ましくは150～220℃程度であってもよい。また、射出成形法では、成形機シリンダー内の樹脂の温度が、例えば、200～300℃、好ましくは220～280℃、さらに好ましくは240～280℃程度であってもよい。
- [0164] 複合成形体の構造及び形状は、特に限定されないが、意匠性、装飾性、感触性などに適した構造、例えば、軟質樹脂部材の一部又は全部を硬質樹脂部材で被覆又はラミネートした構造であってもよいが、通常、硬質樹脂部材の一部又は全部を軟質樹脂部材で被覆又はラミネートした構造(例えば、硬質樹脂部材と人体(手など)との

接触部分を軟質樹脂部材で被覆した構造など)などが好ましい。また、具体的な構造には、例えば、二次元的構造(シート状、板状など)、三次元的構造(例えば、棒状、チューブ状、ケーシング、ハウジングなど)などが挙げられる。

- [0165] 本発明では、複雑な製造工程(複合部分に凹凸部分を設ける工程、接着剤の塗布工程など)を経ることなく、熱融着により、硬質樹脂と軟質樹脂とを直接的かつ強固に接合できるため、意匠性、装飾性、良好な感触(ソフトな感触、柔軟性など)などの性質に優れるとともに、軽量で、強靭な複合成形体を簡便に得ることができる。

産業上の利用可能性

- [0166] 本発明の樹脂(又は樹脂組成物)は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂と直接接合させて複合成形体を形成するのに有利である。また、得られた複合成形体は、各種工業部品、例えば、自動車用部品(インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、ハンドル、エアバッグカバーなどの自動車内装部品;モール、バンパー等の自動車外装部品;ラックアンドピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品など)、家電用部品(掃除機バンパー、リモコンスイッチ、オフィスオートメーション(OA)機器のキートップなど)、水中使用製品(水中眼鏡、水中カメラカバーなど)、工業用部品(カバーパーツ;密閉性、防水性、防音性、防振性等を目的とした各種パッキン付き工業用部品;工業用ゴムローラー類など)、電気・電子用部品(カールコード電線被覆、ベルト、ホース、チューブ、消音ギアなど)、スポーツ用品、靴用部品(運動靴、靴底など)、意匠性や装飾性を要する部品(例えば、サングラス、メガネなど)などに使用できる。

- [0167] これらのうち、前記複合成形体は、特に靴やロール(ゴムローラーなど)などの機械部品の構成部材などに適している。靴の構成部材としては、靴底(ソール)、靴アッパーなどの靴部品などが挙げられ、また、複合成形体で、運動靴、作業用靴(長靴、雨靴、ガーデニング用シューズなど)などを形成してもよい。このような靴用途では、従来困難であった硬質又はガラス繊維で強化されたポリアミド系樹脂と軟質のポリウレタン系樹脂との組合せも容易となるため、例えば、異なるグレードの素材を用いて何重にも複合化することなども可能となり、靴のデザイン性や機能性の向上に大きく寄

与できる。

[0168] また、ロール(ゴムローラーなど)用途では、例えば、少なくとも表面層が非ウレタン系熱可塑性樹脂(組成物)で構成された軸(シャフト)と、この軸の周面に形成された熱可塑性ポリウレタン系樹脂層とで構成してもよい。軸は、金属シャフトの表面に非ウレタン系熱可塑性樹脂層が形成されていてもよく、非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された軸であってもよい。このようなローラー用途では、シャフト精度を得るために切削仕上げ及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂の表面仕上げを同一の研磨機により一工程で仕上げることができるため、ローラーの製造工程を大幅に短縮でき、コストを飛躍的に削減することができる。また、このようなローラーは、化学的に接合されているため、接着力が高く、軸とロールとのずれがほとんどないため、高いトルクでの使用にも耐えることができる。

実施例

[0169] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0170] 実施例1

(i)脂環族ポリアミドの調製

窒素置換したオートクレーブ中で、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカンジカルボン酸との塩1000gを、加圧(1.7MPa)下、加熱(220°C)し、4時間かけて、窒素ガスと共に系内の水分を系外に排出した。その後ゆっくりと275°Cまで昇温し、残りの水分を系外に完全に排除した後、オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、数平均分子量約23000、末端アミノ基濃度が43mmol/kgの透明ポリアミド(ポリマー1)を得た。ポリマー1に含まれる脂環式アミノ基を有するモノマー残基とそれ以外のモノマー残基の比率(以下「MR値」と称する)は、前者/後者=50/50と計算された。

[0171] (ii)複合成形体の作製

上記(i)で得られたポリマー1を用いて、射出成形により100mm角、厚み2mmの平板を作成した。次いで、100mm角、深さ4mmの平板金型に、約1/5面積(平板の片端約20mm)をアルミホイルで覆った前記ポリアミド成形体を収納し、空隙部に熱

可塑性ポリウレタン樹脂を射出成形した。ポリウレタン樹脂の射出成形は、シリンダー温度205°C及び金型温度60°Cの条件で行った。なお、使用したポリウレタン樹脂はポリエーテル系ポリウレタン樹脂(BASF(株)製、エラストラン1195ATR)及びポリエステル系ポリウレタン樹脂(BASF(株)製、エラストランET195)の2種類とした。それぞれのポリウレタン樹脂を用いて得られた複合成形体を用いて、前記の剥離試験を行った。

[0172] (iii) 热融着性の評価(剥離試験)

得られた複合成形体を、幅20mm及び長さ100mmのサイズに切り出して、アルミニウムホイルで覆った部分を掘み代とし、掘み代を180°C方向に引張速度20mm/分で引張ることにより、引張試験を行った。この引張試験により、融着界面における剥離強度を測定し、この剥離強度により非ウレタン系熱可塑性樹脂部材とウレタン系熱可塑性樹脂部材との熱融着性(接合強度)を評価した。

[0173] なお、接着力に関して、一般的に、剥離強度が50N/cmに満たない場合は、通常、剥離は界面剥離であり、手による剥離が可能であって、多くの用途において接着不良と判定される。剥離強度が50N/cmを超えると剥離は凝集破壊を含む領域に入る。すなわち、手での剥離は殆ど不可能となり、工業的にも十分利用できる接着強度である。剥離強度が80N/cmを超えて100N/cmに至ると、剥離は全面に及ぶ凝集破壊となり、スポーツシューズをはじめ、過酷な屈曲疲労に耐えることが求められる用途にも適する。

[0174] 比較例1

ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンに代えてヘキサメチレンジアミンを用いる以外は実施例1と同様にして重合を行い、ポリアミドを調製した。得られたポリアミド612(ポリマー2)の数平均分子量は約20000、末端アミノ基の濃度は51mmolであった。このポリアミド612(ポリマー2)のMR値は0/100である。また、ポリマー2を用いる以外は、実施例1と同様に複合成形体を作製し、剥離試験を行なった。

[0175] 実施例2

窒素置換したオートクレーブ中で、 ω -ラウリルラクタム1000g、ドデカンジカルボン酸15g、及び少量のリン酸を、加圧(1.8MPa)下、加熱(250°C)し、攪拌を行った。

4時間攪拌後、得られた混合物に、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンを添加し、さらに280°Cで反応を継続した。0.5時間後、冷却を開始し、末端にシクロヘキシルアミノ基を有するポリアミド12(ポリマー3)を得た。このポリアミド12(ポリマー3)は数平均分子量は約15000、末端アミノ基濃度は60mmol/kgであり、MR値は1.2/98.8と計算された。

[0176] さらに得られたポリマー3を用いる以外は、実施例1と同様に、複合成形体を作製し、剥離試験を行なった。

[0177] 比較例2

窒素置換したオートクレーブ中で、ω-ラウリルラクタム1000g、ドデカンジカルボン酸15g、及び少量のリン酸を、加圧(1.8MPa)下、加熱(250°C)し、4時間かけて、攪拌しながら窒素ガスと共に系内の水分を系外に排出した。その後ゆっくりと275°Cまで昇温し、残りの水分を系外に完全に排除した後、オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、数平均分子量約15000のポリアミド12(ポリマー4)を得た。このポリアミド12(ポリマー4)の末端アミノ基は脂肪族鎖式アミノ基で、その濃度は7mmolであった。また、ポリマー4のMR値は0/100である。

[0178] 前記ポリマー4を用いる以外は、実施例1と同様に複合成形体を作製し、剥離試験を行なった。

[0179] 実施例3

実施例1で得られた透明ポリアミド(ポリマー1)を60重量部、比較例2で得られたポリアミド12(ポリマー4)を40重量部、2軸押出し機を用いて混合及び混練し、ポリアミドアロイ(ポリマー5)を得た。このポリアミドアロイ(ポリマー5)の末端アミノ基濃度は29mmol、MR値は29/71と計算された。

[0180] 前記ポリマー5を用いる以外は、実施例1と同様に複合成形体を作製し、剥離試験を行なった。

[0181] 実施例4

実施例2で得られた脂環式アミノ基を有するポリアミド12(ポリマー3)40重量部と、比較例2で得られた脂環式アミノ基を有さないポリアミド12(ポリマー4)60重量部とを、2軸押出し機を用いて混合及び混練し、混合ポリアミド12(ポリマー6)を得た。この

混合ポリアミド12(ポリマー6)の末端アミノ基濃度は28mmol、MR値は0.4／99.6と計算された。

[0182] 前記ポリマー6を用いる以外は、実施例1同様に複合成形体を作製し、剥離試験を行なった。

[0183] 実施例5

ポリアミドエラストマー(デグサ(Degussa)社製、Vestamid E47S3)を80重量部と、実施例2で得られたポリアミド12(ポリマー3)20重量部とを2軸押出機を用いて混合及び混練し、混合ポリアミドエラストマー(ポリマー7)を得た。この混合ポリアミドエラストマー(ポリマー7)の末端アミノ基濃度は15mmol、MR値は0.14／99.86と計算された。

[0184] 前記ポリマー7を用いるとともに、ポリウレタン樹脂として、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂(BASF(株)製、エラストランET880)又はポリエステル系ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業(株)製、ミラストランE585)を用いる以外は、実施例1と同様に複合成形体をして行なった結果を表1に示す。

[0185] 実施例6

ポリアミドエラストマー(デグサ(Degussa)社製、Vestamid E47S3)とポリウレタン樹脂との剥離試験を、実施例5と同様にして行なった結果を表1に示す。ここで使用したポリアミドエラストマーの末端アミノ基濃度は4mmol、MR値は0／100である。

[0186] [表1]

表1

	ポリマー	末端アミノ基濃度	MR値	剥離強度 N/cm	
				ポリエーテル系 ポリウレタン	ポリエステル系 ポリウレタン
実施例1	ポリマー1	43	50/50	140	133
比較例1	ポリマー2	51	0/100	70	62
実施例2	ポリマー3	60	1.2/98.8	130	145
比較例2	ポリマー4	7	0/100	15	10
実施例3	ポリマー5	29	29/71	112	127
実施例4	ポリマー6	28	0.4/99.6	70	58
実施例5	ポリマー7	15	0.14/99.86	95	76
実施例6	E47S3	4	0/100	90	24

表1の結果より、実施例の複合体は、ポリウレタンの種類に関係なく、高い剥離強度を示している。これに対して、比較例1及び2の複合成形体は、剥離強度が低く、実施例6のシートでは、ポリエステル系ポリウレタンに対する剥離強度が低い。

[0187] 実施例7～13及び比較例3

(1)非ウレタン系熱可塑性樹脂の調製

(i)ポリアミド12(数平均分子量19,000、アミノ基濃度8mmol/kg)100重量部に、ポリアミド12オリゴマー(数平均分子量3,000、アミノ基濃度530mmol/kg)5重量部を添加し、二軸押出機を用いて混合し、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A1)(アミノ基濃度20mmol/kg)を得た。

[0188] (ii)ポリアミド12オリゴマーに代えて、ヘキサメチレンジアミン0.5重量部を用いる以外は上記(i)と同様に操作を行い、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A2)(アミノ基濃度40mmol/kg)を得た。

[0189] (iii)ポリアミド12オリゴマーに代えて、アミノ基変性ポリエーテル(サンアミールTAP-10, 三洋化成(株)製)5重量部を用いる以外は上記(i)と同様に操作を行い、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A3)(アミノ基濃度100mmol/kg)を得た。

[0190] (iv)ポリアミド12に代えて、ポリアミド6(数平均分子量23,000、アミノ基濃度17mmol/kg)を100重量部用いる以外は、上記(i)と同様に操作を行い、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A4)(アミノ基濃度35mmol/kg)を得た。

[0191] (v)ポリエステルエラストマー(ハイトレル、東レ・デュポン(株)製)100重量部に、ポリアミド12オリゴマー(数平均分子量3,000、アミノ基濃度530mmol/kg)5重量部を添加し、二軸押出機を用いて混合し、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A5)(アミノ基濃度15mmol/kg)を得た。

[0192] (vi)ポリエステルエラストマーに代えて、ポリカーボネート(ユーピロン、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)を100重量部用いる以外は、上記(v)と同様に操作を行い、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A6)(アミノ基濃度15mmol/kg)を得た。

[0193] (vii)ポリエステルエラストマーに代えて、ポリフェニレンスルフイド(フォートロン、ポリプラスチックス(株)製)を100重量部用いる以外は、上記(v)と同様に操作を行い、非ウレタン系熱可塑性樹脂(A7)(アミノ基濃度15mmol/kg)を得た。

[0194] (viii)比較として、アミノ基濃度が5mmol/kgであるポリアミド12を単独で用いた(非ウレタン系熱可塑性樹脂(A8))。

[0195] (2)複合成形体の作製及び剥離試験

エステル系熱可塑性ポリウレタンエラストマーTPU(ET195, BASF(株)製)を射出成形機を用いて120mm×25mm×2mmのサイズの平板を作製した。この平板をサイズ120mm×25mm×4mmの射出成形用金型内に収容し、接合温度(シリンドー温度)250°C及び金型温度60°Cの条件で、前記(1)で得られた非ウレタン系熱可塑性樹脂又は樹脂組成物を射出成形し、複合成形体を形成した。

[0196] このようにして得られた複合成形体を幅20mm及び長さ100mmのサイズに切り出して、アルミホイルで覆った部分を掴み代とし、掴み代を180°C方向に引張速度20mm/分で引張ることにより、引張試験を行った。この引張試験により融着界面における剥離強度を測定し、この剥離強度により非ウレタン系熱可塑性樹脂部材とウレタン系熱可塑性樹脂部材との熱融着性を評価した。

[0197] 結果を表2に示す。

[0198] [表2]

表2

	非ウレタン系 熱可塑性樹脂	アミノ基濃度 mmol/kg	剥離強度 N/cm
実施例7	A1	20	130
実施例8	A2	40	110
実施例9	A3	100	130
実施例10	A4	35	110
実施例11	A5	15	80
実施例12	A6	15	70
実施例13	A7	15	80
比較例3	A8	5	30

表から明らかなように、実施例7～13の複合成形体では、アミノ化合物を含まない比較例3に比べて、高い接合強度で接合されていた。

[0199] 実施例14～21及び比較例4～5

(1)ポリアミド樹脂の調製

また、ポリアミドエラストマー又はポリアミドは、以下の手順で調製したものを用いた。

[0200] (i)ポリアミドエラストマー(A9)

ラウリルラクタム500g及びドデカン二酸50gを圧力容器内に添加し、窒素気流下、270°C、20気圧で3時間攪拌を行った。得られた混合物にポリテトラメチレングリコール(分子量1300、末端は水酸基)500gを添加し、減圧下、加熱しつつ、攪拌を行った。5時間後、ポリアミドエラストマー(A9)を得た。

[0201] (ii)ポリアミドエラストマー(A10)

ラウリルラクタム800g、ドデカン二酸90g及びポリテトラメチレングリコール320gを用いる以外は、上記(A9)と同様にエラストマー(A10)を調製した。

[0202] (iii)ポリアミドエラストマー(A11)

ラウリルラクタム300g、ドデカン二酸30g及びポリテトラメチレングリコール450gを用いる以外は、上記(A9)と同様にエラストマー(A11)を調製した。

[0203] (iv)ポリアミドエラストマー(A12)

ラウリルラクタム500g及びドデカン二酸25gを用いるとともに、ポリテトラメチレングリコールに代えてポリプロピレングリコール(分子量1000、末端は水酸基)500gを用いる以外は、上記(A9)と同様にエラストマー(A12)を調製した。

[0204] (v)ポリアミドエラストマー(A13)

ポリプロピレングリコールに代えて、ポリエチレンングリコール(分子量2000、末端は水酸基)500gを用いる以外は、上記(A12)と同様にエラストマー(A13)を調製した。

[0205] (vi)ポリアミド(B1)

ラウリルラクタム1000g及びドデカン二酸110gを、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で、250～260°Cに加熱し、4時間かけて、窒素ガスと共に系内の水分を系外に排出した。その後1時間を要して徐々に275°Cまで昇温し、残りの水分を系外に排除した後、冷却し、比較用ポリアミド(B1)を得た。

[0206] (2)複合成形体の作製

上記(1)のポリアミドエラストマー又はポリアミドを用いて形成した成形体(射出成形により形成した100mm角、厚み2mmの平板)の約1／4面積をアルミホイルで覆い、

この樹脂部材を100mm角、深さ4mmの平板金型内に収容し、金型内に形成された空隙部に熱可塑性ポリウレタン(TPU)を射出成形することにより複合成形体を形成した。TPUの射出成形は、シリンダー温度205°C及び金型温度60°Cの条件で行った。

[0207] なお、前記TPUとしては、ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンC1(エラストランET 890, BASF社製)又はC2(エラストラン1195ATR, BASF社製)を用いた。

[0208] (3)熱融着性(剥離強度)の評価

実施例及び比較例で得られた複合成形体を、幅20mm及び長さ100mmの大きさに切り出し、アルミホイルで覆った部分を掴み代とし、掴み代を180°C方向に引張速度20mm／分で引張ることにより、引張試験を行った。この引張試験により、融着界面における剥離強度を測定し、この剥離強度により硬質樹脂部材と軟質樹脂部材との熱融着性(接合強度)を評価した。

[0209] 結果を表3に示す。

[0210] [表3]

表3

	ポリアミドエラストマー	ポリウレタン	剥離強度 N/cm
実施例14	A9	C1	140
実施例15	A10	C1	90
実施例16	A11	C1	180
実施例17	A12	C1	130
実施例18	A13	C1	130
実施例19	A9	C2	140
実施例20	A10	C2	100
実施例21	A13	C2	140
比較例4	B1	C1	16
比較例5	B1	C2	10

表3から明らかなように、非ウレタン系熱可塑性樹脂として、ポリエーテルセグメントを含まないポリアミド系樹脂を用いた比較例では、非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のいずれもポリエーテルセグメントを含む実施例に比べて、剥離強度が著しく低かった。

請求の範囲

- [1] 非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合成形体であって、
(Ia)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成されているか、又は
(IIa)前記非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂が、それぞれポリエーテルセグメントを有している複合成形体。
- [2] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、脂肪族環を有するポリアミド成分で構成された樹脂(Ib-1)、又は非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(Ib-2)の形態である請求項1記載の複合成形体。
- [3] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、10mmol/kg以上のアミノ基を有する請求項1記載の複合成形体。
- [4] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、脂肪族環を有するポリアミド成分が、脂環族ポリアミド系樹脂及び脂環族ポリアミドエラストマーから選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合成形体。
- [5] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、脂肪族環を有するポリアミド成分が、脂環族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミドエラストマー及び脂環族ポリアミドオリゴマーから選択された少なくとも一種の脂環族ポリアミド成分と、脂肪族ポリアミド系樹脂及び芳香族ポリアミド系樹脂から選択された少なくとも一種の非脂環族ポリアミド成分とで構成されている請求項1記載の複合成形体。
- [6] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、脂肪族環を有するポリアミド成分が、ジアミン成分として、脂環族ジアミンを用いて得られたポリアミド成分である請求項1記載の複合成形体。
- [7] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)がポリアミド系樹脂で構成され、このポリアミド系樹脂を構成する全ポリアミド成分において、脂環族モノマー残基と他のモノマー残基との割合(モル比)が、前者/後者=100/0~0.1/99.9である請求項1記載の複合成形体。
- [8] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化

合物とを含む樹脂組成物(Ib-2)であり、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフイド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、オレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、及びハロゲン含有ビニル系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載の複合成形体。

- [9] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、アミノ基を有する化合物が、分子内に複数の一級アミノ基を有する請求項1記載の複合成形体。
- [10] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、アミノ基を有する化合物が、アミノ基濃度40～1000mmol/kgを有する請求項1記載の複合成形体。
- [11] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)において、アミノ基を有する化合物が、数平均分子量500～10,000及びアミノ基濃度50～700mmol/kgを有するポリアミドオリゴマーである請求項1記載の複合成形体。
- [12] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(Ib-2)であり、前記アミノ基を有する化合物の割合が、前記非ウレタン系熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～20重量部である請求項1記載の複合成形体。
- [13] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリフェニレンスルフイド系樹脂から選択された少なくとも一種の非ウレタン系熱可塑性樹脂と、ポリアミドオリゴマーとを含む樹脂組成物である請求項1記載の複合成形体。
- [14] 非ウレタン系熱可塑性樹脂(Ib)で構成された樹脂部材と、ポリエステルウレタンエラストマー及びポリエーテルウレタンエラストマーから選択された少なくとも一種の熱可塑性ポリウレタン系樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合している請求項1記載の複合成形体。
- [15] ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)が、ポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有するポリアミドエラストマーで構成されている請求項1記載の複合成形体。
- [16] ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂(IIb)が、ポリアミドセグメ

ントと、ポリエーテルセグメントとを含むポリアミドエラストマーで構成されており、前記ポリアミドセグメントと前記ポリエーテルセグメントとの割合(重量比)が、前者／後者=9／1～2.5／7.5である請求項1記載の複合成形体。

- [17] ポリエーテルセグメントを有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂が、ポリオキシC₂₋₄アルキレンセグメントをソフトセグメントとして有する熱可塑性ポリエーテルウレタンエラストマーで構成されている請求項1記載の複合成形体。
- [18] ポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂(Iib)及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂におけるポリエーテルセグメントの割合が、それぞれ、樹脂全体に対して10～90重量%である請求項1記載の複合成形体。
- [19] 靴又はロールの構成部材である請求項1記載の複合成形体。
- [20] 热可塑性ポリウレタン系樹脂に対して直接接合させるための熱可塑性非ウレタン系樹脂であって、
(Ib)脂肪族環を有するポリアミド成分及びアミノ基を有する化合物から選択された少なくとも一種で構成されているか、又は
(IIb)ポリエーテルセグメントを有する前記熱可塑性ポリウレタン系樹脂に対して直接接合させるためのポリエーテルセグメントを有する非ウレタン系熱可塑性樹脂で構成されている非ウレタン系熱可塑性樹脂。
- [21] 脂肪族環を有するポリアミド成分で構成された樹脂(Ib-1)、又は非ウレタン系熱可塑性樹脂とアミノ基を有する化合物とを含む樹脂組成物(Ib-2)の形態である請求項20記載の樹脂。
- [22] 非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱して、他方と接合させ、請求項1記載の複合成形体を製造する方法。
- [23] 非ウレタン系熱可塑性樹脂及び熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち少なくとも一方を加熱溶融して、少なくとも一方を溶融状態で接触させて接合する請求項22記載の製造方法。
- [24] 熱成形、射出成形、押出成形及びブロー成形から選択された成形方法により非ウレタン系熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタン系樹脂とを成形過程で接合させる請求項22記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B32B27/34, B32B25/04, B32B27/40, C08G69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B32B1/00-35/00, C08G69/00, A43B1/00-23/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-505333 A (Elf Atochem S.A.), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; Fig. 8 & WO 95/12481 A1 & EP 382236 A2	1-2, 8, 12, 14-16, 19-24 3-7, 9-11, 13, 17-18
X A	JP 4-363221 A (Nifco Inc.), 16 December, 1992 (16.12.92), Claims; Par. No. [0014]; table 1 (Family: none)	1-2, 8, 12, 14-16, 19-24 3-7, 9-11, 13, 17-18
A	JP 2-292040 A (The B.F. Goodrich Co.), 03 December, 1990 (03.12.90), Claims & EP 382236 A1	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2005 (26.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-10004 A (Bayer AG.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims & EP 1055717 A2 & US 2002/25438 A1	1-24
A	JP 49-6024 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 19 January, 1974 (19.01.74), Claims (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.C1' B32B27/34, B32B25/04, B32B27/40, C08G69/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.C1' B32B1/00-35/00, C08G69/00, A43B1/00-23/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-505333 A(エルフ アトケム ソシエテ アノニム)1996.06.11, 特許請求の範囲, 実施例8	1-2, 8, 12, 14- 16, 19-24
A	& WO 95/12481 A1 & EP 382236 A2	3-7, 9-11, 13, 17-18
X	JP 4-363221 A(株式会社ニフコ)1992.12.16, 特許請求の範囲, 【0014】 , 表1 (ファミリーなし)	1-2, 8, 12, 14- 16, 19-24
A		3-7, 9-11, 13, 17-18
A	JP 2-292040 A(ザ ビー. エフ. グッドリッヂ カンパニー)1990.12.0 3, 特許請求の範囲 & EP 382236 A1	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.01.2005

国際調査報告の発送日

15.02.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4 S 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2001-10004 A(バイエル アクチングゼルシャフト)2001.01.16 特許請求の範囲 & EP 1055717 A2 & US 2002/25438 A1	1-24
A	JP 49-6024 A(ブリヂストンタイヤ株式会社)1974.01.19, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-24